

Thermische Tieftemperatureigenschaften von Magnesium-Diborid und Seltenerd-Nickel-Borcarbiden

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades der Naturwissenschaften

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Dresden

von

Matthias Schneider

geboren am 14. August 1973 in Dresden

Radebeul / Dresden 2005

Gutachter der Dissertation:

1. Prof. Dr. Alexander Gladun
2. Prof. Dr. Jochen Wosnitza
3. Prof. Dr. Siegfried Ewert

Prüfer im Rigorosum:

1. Prof. Dr. Alexander Gladun (Tiefemperaturphysik)
2. Prof. Dr. Werner Skrotzki (Metallphysik)

Mitglieder der Promotionskommission:

1. Prof. Dr. Michael Loewenhaupt (Vorsitz)
2. Prof. Dr. Alexander Gladun
3. Prof. Dr. Jochen Wosnitza
4. Prof. Dr. Siegfried Ewert
5. Prof. Dr. Werner Skrotzki
6. Prof. Dr. Sigismund Kobe
7. Priv.-Doz. Dr. Manfred Jäckel

Eingereicht am : 08. Juni 2005

Tag der Verteidigung : 26. August 2005

*„Die Naturwissenschaft gleicht einem Kreuzworträtsel,
dessen Reihen und Spalten schneller wachsen
als sie gelöst werden können.“*

Prof. Dr. Heinz Haber (1913-1990)

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	1
1 Einleitung	3
2 Theoretische Grundlagen	7
2.1 Transporteigenschaften	7
2.2 Wärmekapazität und thermische Ausdehnung	11
3 Experimentelle Grundlagen und untersuchte Supraleiter	15
3.1 Messung der Transporteigenschaften	15
3.2 Messung der spezifischen Wärmekapazität	19
3.3 Messung der thermischen Ausdehnung	20
3.4 Untersuchte Supraleiter	24
3.4.1 Charakteristika von Magnesium-Diborid	24
3.4.2 Herstellung und Eigenschaften der MgB_2 -Proben	25
3.4.3 Charakteristika der Seltenerd-Übergangsmetall-Borkarbide	26
3.4.4 Züchtung und Eigenschaften der Seltenerd-Nickel-Borkarbid-Einkristalle	28
3.4.5 Polykristalline Seltenerd-Nickel-Borkarbide	30
4 Messungen an polykristallinen MgB_2-Proben	31
4.1 Spezifischer elektrischer Widerstand	32
4.2 Thermische Leitfähigkeit	37
4.3 Lorenz-Zahl	40
4.4 Thermokraft	41
4.5 Spezifische Wärmekapazität	47
4.6 Thermische Ausdehnung	49
4.7 Grüneisen-Parameter	54
4.8 Zusammenstellung von Messergebnissen und Folgerungen	56

5	Messungen an einkristallinen $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$- und $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$-Proben	59
5.1	Spezifischer elektrischer Widerstand	60
5.2	Thermische Leitfähigkeit	66
5.3	Lorenz-Zahl	70
5.4	Thermokraft	72
5.5	Spezifische Wärmekapazität	77
5.5.1	Polykristallines $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ im Temperaturbereich unterhalb von 20 K .	77
5.5.2	Polykristallines $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ im Temperaturbereich unterhalb von 1 K . .	80
5.5.3	Polykristallines $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ im Bereich der magnetischen Ordnungs- temperaturen	82
5.5.4	$\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristall im Bereich unterhalb von 70 K	83
5.6	Thermische Ausdehnung	84
5.7	Grüneisen-Parameter	94
5.8	Zusammenstellung von Messergebnissen und Folgerungen	98
6	Zusammenfassende Betrachtungen und Ausblick	101
	Quellenverzeichnis	105
	Abbildungsverzeichnis	117
	Tabellenverzeichnis	119
	Anhang	120
A	Abkürzungsverzeichnis	120
B	Eigene Veröffentlichungen	121
	Danksagung	123
	Erklärung	125

Kapitel 1

Einleitung

Seit nahezu 100 Jahren beschäftigt sich die Wissenschaft mit dem Phänomen der Supraleitung, das 1911 von H.K. Onnes entdeckt wurde [1]. Die grundlegenden theoretischen Modelle dazu wurden etwa in der Mitte des vergangenen Jahrhunderts entwickelt. Insbesondere die BCS-Theorie [2] mit der kollektiven Beschreibung gepaarter Elektronen trug zum grundlegenden Verständnis des supraleitenden Zustands bei. Noch vor 20 Jahren schien es sich dabei um eine Erscheinung zu handeln, die erst deutlich unterhalb der Siedetemperatur von Stickstoff auftritt.

Durch die Entdeckung der Kuprat-Supraleiter 1986 [3] und die anschließende Entwicklung derartiger Materialien mit Sprungtemperaturen über 100 K wurde von Neuem großes Interesse auf dieses Forschungsgebiet gelenkt. Es stellte sich sehr schnell heraus, dass zahlreiche Eigenschaften dieser Kuprate nicht mehr im Rahmen der herkömmlichen Modelle erklärbar sind. So weisen verschiedene Experimente auf eine d -Wellen-Symmetrie des Ordnungsparameters hin. Nach wie vor offen ist die Frage nach dem Ursprung der anziehenden Wechselwirkung der Elektronen als einer Voraussetzung für die Paarbildung. Es scheint nicht möglich, die Anziehung der Elektronen nur durch eine Elektron-Phonon-Kopplung zu beschreiben. Eine Reihe von Experimenten weist auf eine wichtige Rolle von Spinfluktuationen für den Kopplungsmechanismus hin.

Für das Interesse an einem besseren Verständnis der Supraleitung gibt es zwei wichtige Gründe. Zum einen geht es um gezielte Verbesserungen bekannter Materialien für Anwendungszwecke, zum anderen um die effektivere Suche nach neuen Stoffen mit noch höheren Übergangstemperaturen, als sie gegenwärtig mit den Kupraten erreichbar sind. In diesem Zusammenhang ist die genaue Kenntnis wichtiger Parameter der bekannten supraleitenden Systeme, die sich nicht mit der BCS-Theorie beschreiben lassen, eine grundlegende Voraussetzung. Stellvertretend seien hier die Größe und die Symmetrie der Energielücke sowie die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung genannt. Die in dieser Arbeit untersuchten Supraleiter mit Werten der Übergangstemperatur zwischen etwa 10 und 40 K stellen eine Brücke

zwischen den klassischen BCS-Supraleitern und den Hochtemperatur-Supraleitern (HTSL) dar.

Nach dem ersten Bericht über Supraleitung im System Yttrium-Nickel-Bor-Kohlenstoff im Jahr 1993 [4] erschienen wenig später zahlreiche Arbeiten unter anderem zur Bedeutung von Kohlenstoff in diesen Verbindungen [5] und zur exakten Stöchiometrie der Supraleiter unter den Seltenerd-Nickel-Borkarbiden [6]. Besondere Bedeutung erlangen diese Stoffe dadurch, dass sie neuartige Möglichkeiten für das Studium des Wechselspiels zwischen Supraleitung und Magnetismus schaffen. Durch die teilweise vorhandenen magnetischen Momente und dadurch, dass die unterschiedlichen Seltenen Erden weitgehend variiert und untereinander substituiert werden können, lassen sich Materialien mit stark unterschiedlichen Verhältnissen zwischen supraleitender und magnetischer Ordnungstemperatur gewinnen. Das ermöglicht vielfältige Untersuchungen zur Koexistenz dieser beiden Ordnungsphänomene. Die zahlreichen Kombinationen verschiedener Seltenerd-Atome motivierte zur Bezeichnung dieser Substanzklasse als „Spielkiste für Festkörperphysiker“ [7].

Auch wenn nach der Entdeckung dieser Supraleiter innerhalb kurzer Zeit zahlreiche Untersuchungen durchgeführt wurden, sind einige wichtige Fragen bis zur Gegenwart offen geblieben. Im Gegensatz zur starken Anisotropie in der thermischen Leitfähigkeit [8] verhält sich der elektrische Widerstand trotz des schichtartigen Kristallaufbaus [9] weitgehend isotrop [10]. Messungen der Thermokraft innerhalb der *ab*-Ebene [11] und der Vergleich mit Untersuchungen polykristalliner Proben [12] lassen auch bei dieser Größe erhebliche Unterschiede zwischen den kristallographischen Richtungen vermuten.

Das Verhältnis zwischen den Übergangstemperaturen von Supraleitung und magnetischer Ordnung kann für verschiedene Seltene Erden stark variieren. $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ist mit ähnlichen Werten von Sprung- und Néel-Temperatur besonders interessant. Es ordnet im supraleitenden Zustand in drei unterschiedlichen magnetischen Strukturen [13, 14]. Da zu deren Manifestation in der spezifischen Wärmekapazität verschiedene Untersuchungsergebnisse vorliegen [15–17], ist das Verhalten des thermischen Ausdehnungskoeffizienten in diesem Bereich von besonderem Interesse. Die Symmetrie des Ordnungsparameters konnte bisher nicht eindeutig bestimmt werden. Beispielsweise lässt sich das Verhalten des Elektronenanteils der spezifischen Wärmekapazität mit unterschiedlichen theoretischen Modellen beschreiben [18].

Zu Beginn des Jahres 2001 wurde erstmals berichtet, dass die binäre Substanz Magnesium-Diborid Supraleitung bis zu Temperaturen von 40 K aufweist [19]. Die Sprungtemperatur liegt damit fast doppelt so hoch wie der bis dahin erreichte Maximalwert in intermetallischen Verbindungen. Innerhalb kürzester Zeit wurden zahlreiche Untersuchungen zu MgB_2 durchgeführt. Das große Interesse an dieser Substanz dokumentiert sich in einem Übersichtsartikel vom August des selben Jahres, in dem bereits mehr als 260 Arbeiten aufgeführt sind [20]. Auch wenn Bemühungen zur weiteren Erhöhung der Übergangstemperatur in ähnlichen Sys-

temen bisher nicht erfolgreich waren, eröffnet Magnesium-Diborid dennoch mögliche neue Perspektiven in der Anwendung der Supraleitung. Da in Dünnschichten mit gezielt geänderter Struktur ein Wert des oberen kritischen Feldes von 60 T gemessen wurde [21], könnte MgB_2 die Eigenschaften der bisher technisch genutzten Materialien insbesondere auf Niob-Basis in absehbarer Zeit übertreffen.

Trotz der hohen Sprungtemperatur scheinen Phononen für die Bildung der Cooper-Paare verantwortlich zu sein. Theoretische Arbeiten gehen davon aus, dass ein Teil der Phononen extrem stark mit einem begrenzten Abschnitt der Fermi-Fläche wechselwirkt [22, 23]. Dabei spielt die Bor- E_{2g} -Mode eine wichtige Rolle, da sie eine starke Anharmonizität aufweist und an das Elektronensystem ankoppelt [24].

Die in dieser Arbeit betrachteten Seltenerd-Nickel-Borkarbide und Magnesium-Diborid weisen eine Reihe von Gemeinsamkeiten auf. Obwohl für die Supraleitung ein phononenvermittelter Kopplungsmechanismus eine entscheidende Rolle spielt [25, 26], treten deutliche Abweichungen von der BCS-Theorie auf. Viele Besonderheiten der untersuchten Substanzen lassen sich mit einem Zweibandmodell beschreiben, das Elektronen aus Energiebändern mit unterschiedlichen Fermi-Geschwindigkeiten berücksichtigt [27]. Insbesondere die Abweichungen des Verlaufs der Wärmekapazität vom BCS-Modell und die Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Feldes können damit erklärt werden [23, 28].

Es tritt eine starke Variation von Eigenschaften zwischen unterschiedlichen Proben auf. Offenbar haben bereits sehr geringe Stöchiometrieabweichungen einen deutlichen Einfluss auf das Verhalten der untersuchten Stoffe [20, 29]. Durch Messung von unterschiedlichen physikalischen Größen an den selben Proben soll hier eine möglichst gute Charakterisierung der untersuchten Systeme vorgenommen werden.

In Kapitel 2 dieser Arbeit wird zunächst ein kurzer Überblick zur theoretischen Beschreibung von elektrischem Widerstand, thermischer Leitfähigkeit, Thermokraft, spezifischer Wärmekapazität und thermischer Ausdehnung gegeben. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Einführung der Formeln, die bei der Auswertung und Interpretation der aus dem Experiment gewonnenen Ergebnisse zum Einsatz kommen. Daran schließt sich ein Abschnitt zu den experimentellen Grundlagen an. Hier geht es neben der Vorstellung der einzelnen Messverfahren insbesondere auch um eine Abschätzung der Messgenauigkeit. Zudem werden die untersuchten Substanzen mit einigen wesentlichen Merkmalen charakterisiert, Parameter zu Probenherstellung bzw. Einkristallzüchtung angegeben und bereits veröffentlichte Eigenschaften der untersuchten Proben aufgeführt.

Die Kapitel 4 und 5 nehmen mit der Darstellung und Diskussion der Untersuchungsergebnisse von polykristallinen Magnesium-Diborid-Proben bzw. von Seltenerd-Nickel-Borkarbid-Einkristallen den meisten Raum ein. Bei dem spezifischen elektrischen Widerstand steht neben der Charakterisierung der Proben die Frage im Vordergrund, mit welcher modellhaften

Beschreibung der Widerstandsverlauf übereinstimmt. Die thermische Leitfähigkeit gibt nicht nur Aufschluss darüber, in welcher Art und Weise sich supraleitende und gegebenenfalls magnetische Phasenübergänge äußern, sondern auch über die jeweils dominierenden Streuprozesse. Zusätzliche Informationen lassen sich mittels der Lorenz-Zahl gewinnen. Aus der Thermokraft erhält man Aussagen über den Charakter der Ladungsträger und über die Gültigkeit von Modellvorstellungen zur Energieabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit. Das setzt aber eine korrekte Beschreibung und Separation der unterschiedlichen Beiträge voraus. Der Vorteil der hier untersuchten Systeme gegenüber den HTSL liegt darin, dass aufgrund der tieferen Sprungtemperatur in den Messwerten vergleichsweise stärkere Anteile der elektronischen Beiträge relativ zu denen der Phononen zu finden sind. Dadurch lässt sich das Verhalten des Elektronensystems besser analysieren.

Die spezifische Wärmekapazität wird in dieser Arbeit vergleichsweise knapp behandelt, indem einige wesentliche Ergebnisse angeführt werden. In Zusammenhang mit dem linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und dem daraus ableitbaren Grüneisen-Parameter ergeben sich Erkenntnisse unter anderem zu den beteiligten Phononenmoden. Darüber hinaus lassen sich mittels thermodynamischer Relationen Aussagen zur Druckabhängigkeit der supraleitenden Übergangstemperatur gewinnen.

Die Arbeit schließt in Kapitel 6 mit einer Zusammenfassung, deren Schwerpunkt auf den Gemeinsamkeiten und Unterschieden der betrachteten Systeme liegt, und mit einem kurzen Ausblick.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

In diesem Teil der Arbeit werden die grundlegenden Beziehungen, welche für die Auswertung der Messergebnisse in den folgenden Abschnitten zum Einsatz kommen, zusammengestellt. Die Darstellung basiert auf den in Ref. [30] genannten Lehrbüchern zur Festkörperphysik und zur Supraleitung speziell auf Ref. [31].

2.1 Transporteigenschaften

Elektrischer Widerstand

Der spezifische elektrische Widerstand ρ von Metallen wird durch unterschiedliche Streuprozesse der Elektronen verursacht. Diese sind entsprechend der Matthiessenschen Regel additiv, so dass für ρ gilt:

$$\rho = \rho_0 + \rho_p + \rho_e . \quad (2.1)$$

Dabei wird ρ_0 durch die elastische Streuung an Punktdefekten, ρ_p durch die Elektron-Phonon-Streuung und ρ_e durch die Elektron-Elektron-Streuung bestimmt. Weitere Terme sind in dieser Gleichung z. B. beim Auftreten magnetischer Ordnungsprozesse (Spinfluktuationen) zu berücksichtigen. Für Metalle kann ρ im Rahmen der halbklassischen Boltzmann-Transporttheorie wie folgt beschrieben werden:

$$\rho^{-1} = \frac{2}{3} e^2 N(0) v_F l . \quad (2.2)$$

In dieser Formel ist e die Elementarladung, $N(0)$ die elektronische Zustandsdichte an der Fermi-Kante, v_F die Fermi-Geschwindigkeit und l die mittlere freie Weglänge der Elektronen. Diese kann gemäß $l = v_F \tau$ auch durch eine mittlere Relaxationszeit τ beschrieben werden. Aus Gl. (2.1) und (2.2) folgt die Summationsvorschrift für die Relaxationszeiten der einzelnen Streuprozesse:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + \tau_p^{-1} + \tau_e^{-1} . \quad (2.3)$$

Die elastische Streuung an Fremdatomen und Grenzflächen liefert einen temperaturunabhängigen, konstanten Restwiderstand ρ_0 .

Der Phononenbeitrag ρ_p wird für einfache Metalle durch die Bloch-Grüneisen-Beziehung

$$\rho_p(T) = 4\rho' \Theta_D \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^5}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx \quad (2.4)$$

beschrieben. Neben der Debye-Temperatur Θ_D ist in diesem Modell die Kenntnis der Konstante ρ' erforderlich. Diese entspricht dem Anstieg von $\rho_p(T)$ bei hohen Temperaturen und hängt von der elektronischen Zustandsdichte, der Fermi-Geschwindigkeit und der Elektron-Phonon-Wechselwirkungskonstante ab. Bei sehr tiefen Temperaturen erhält man in dieser Beschreibung $\rho_p(T) \sim T^5$, was experimentell jedoch nur in wenigen Fällen aufgelöst werden kann, da in diesem Gebiet der Restwiderstand überwiegt. Die Hochtemperaturnäherung $\rho_p(T) \sim T$ gilt für eine Vielzahl von Materialien. Unter Berücksichtigung der Punktdefektstreuung erhält man somit

$$\rho(T) = \rho_{\text{const}} + BT. \quad (2.5)$$

Diese Beziehung ist für viele Metalle oberhalb etwa 150 K erfüllt. Der konstante Beitrag ρ_{const} und der Anstieg B entsprechen prinzipiell den Parametern ρ_0 und ρ' . Übereinstimmung mit aus der Theorie abgeleiteten Werten ergibt sich allerdings meist erst bei Messungen oberhalb der Raumtemperatur. Im Temperaturbereich zwischen etwa 50 und 100 K treten für verschiedene Gruppen von Supraleitern Abweichungen des Widerstandsverlaufs von der Beschreibung gemäß Gl. (2.4) auf. Bessere Ergebnisse liefert der empirische Ansatz

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^n \quad (2.6)$$

mit den Anpassparametern Exponent n und Koeffizient A .

Die Elektron-Elektron-Streuung liefert einen Beitrag $\sim T^2$. Dieser ist aber klein gegen den Phononenbeitrag und kann deshalb nur bei sehr reinen Metallen experimentell nachgewiesen werden. Bei $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ sollte er nach theoretischen Berechnungen [11] vernachlässigt werden können.

Bei der supraleitenden Übergangstemperatur beginnt die Kondensation der Leitungselektronen zu Cooper-Paaren, die durch eine kohärente Wellenfunktion beschrieben werden können. Daraus resultiert ein verlustfreier Stromtransport, d. h. der elektrische Widerstand fällt auf unmessbar kleine Werte. In dieser Arbeit wird für die Sprungtemperatur T_c ein gemittelter Wert angegeben, welcher sich aus den Temperaturen ableitet, bei denen der Widerstand 90 bzw. 10 % des normalleitenden Wertes annimmt. Bei Eintritt einer magnetischen Ordnung im supraleitenden Zustand kann es zum Aufbrechen der Cooper-Paare kommen. Dieser sogenannte *reentrant*-Effekt äußert sich im Auftreten eines elektrischen Widerstandes, der den Wert vom normalleitenden Zustand erreichen kann.

Bei Supraleitern mit komplizierterer, mehrteiliger Fermi-Fläche kommt es aufgrund von Kopplungseffekten zu Abweichungen vom einfachen BCS-Verhalten. Im Formalismus der Eliashberg-Theorie können diese durch ein Multibandmodell beschrieben werden, wobei für viele Substanzen ein Zweibandmodell genügt [23, 27, 28]. Dabei wird angenommen, dass Leitungselektronen aus zwei Energiebändern mit unterschiedlicher Fermi-Geschwindigkeit und Kopplungsstärke zur Supraleitung beitragen, woraus zwei Werte der Energielücke resultieren. Die Kopplung zwischen den Bändern erfolgt durch Phononen und durch Streuung an Verunreinigungen.

Thermische Leitfähigkeit

Wärme wird in einem Metall sowohl von Elektronen als auch von Phononen transportiert. Beide Wärmeträger liefern mit λ_e bzw. λ_p additive Beiträge zur Wärmeleitfähigkeit λ :

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_p . \quad (2.7)$$

Innerhalb der einzelnen Systeme der thermischen Leitfähigkeit addieren sich die durch unterschiedliche Streuprozesse verursachten Wärmewiderstände W_i^j gemäß der verallgemeinerten Matthiessenschen Regel:

$$\frac{1}{\lambda_e} = W_e = W_e^p + W_e^d ; \quad (2.8)$$

$$\frac{1}{\lambda_p} = W_p = W_p^e + W_p^p . \quad (2.9)$$

Dabei charakterisiert der untere Index den Wärmeträger (e - Elektronen, p - Phononen) und der obere die Streuzentren (e - Elektronen, p - Phononen, d - Punktdefekte).

Sowohl für den Elektronen- als auch für den Phononenbeitrag zu λ gilt die Beziehung

$$\lambda_i = \frac{1}{W_i} = \frac{1}{3} C_{p,i} v_i l_i . \quad (2.10)$$

Dabei ist $C_{p,i}$ die volumenbezogene spezifische Wärme des jeweiligen Wärmeträgers und v_i seine Ausbreitungsgeschwindigkeit. Mittels des molaren Volumens V_M lässt sich $C_{p,i}$ in die entsprechende molare Wärmekapazität $c_{p,i}$ umrechnen, welche in dieser Arbeit als Messgröße verwendet wird. Die mittlere freie Weglänge l_i kann auch über eine mittlere Relaxationszeit des speziellen Streuprozesses beschrieben werden.

Bei sehr tiefen Temperaturen ist in Supraleitern die thermische Leitfähigkeit der Elektronen vernachlässigbar, und l_p wird in polykristallinem Material durch die Korngrenzen bestimmt und ist deshalb eine Konstante. Da dann die Wärmeleitfähigkeit und der Gitterbeitrag der Wärmekapazität $C_{p,l}$ die gleiche Temperaturabhängigkeit aufweisen, kann gemäß

$$l = 3 \frac{\lambda(T)}{C_{p,l}(T)} \frac{1}{v} \quad (2.11)$$

eine mittlere Korngröße ermittelt werden.

In der thermischen Leitfähigkeit treten bei der supraleitenden Übergangstemperatur zwei konkurrierende Effekte auf. Einerseits beginnen die Leitungselektronen als partieller Träger des Wärmestroms wegzufallen, so dass die Phononen-Wärmeleitung dominiert. Andererseits verringert sich die Streuung der Phononen an den Elektronen. Für viele Supraleiter resultiert daraus ein stärkeres Absinken der Wärmeleitfähigkeit unterhalb der Sprungtemperatur als im normalleitenden Bereich. Zudem kann unterhalb von T_c ein Maximum in $\lambda(T)$ auftreten [32,33]. Auch unterhalb des antiferromagnetischen Phasenübergangs wird oft ein stärkeres Absinken der thermischen Leitfähigkeit im Vergleich zum paramagnetischen Zustand beobachtet. Allerdings macht sich dieser Ordnungsprozess z. B. bei verschiedenen Seltenerd-Nickel-Borboriden in sehr unterschiedlicher Art und Weise bemerkbar [33]. Während in der genannten Arbeit an $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ein Maximum unterhalb der Ordnungstemperatur beobachtet wird, sinkt die Wärmeleitfähigkeit von $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ unterhalb der antiferromagnetischen Übergangstemperatur kontinuierlich mit der Temperatur ab.

Das Wiedemann-Franz-Gesetz vermittelt den Zusammenhang zwischen den Beiträgen der Elektronen zur thermischen und elektrischen Leitfähigkeit σ über die Lorenz-Zahl:

$$L(T) = \frac{\lambda(T)}{\sigma(T)T} . \quad (2.12)$$

Unter der Annahme, dass die Relaxationszeiten für den Ladungs- und Wärmetransport identisch sind, gilt mit der Lorenz-Zahl $L_0 = 2.44 \times 10^{-8} \text{ W } \Omega/\text{K}^2$ für den reduzierten Wert $L/L_0 = 1$. Diese Annahme ist nur bei tiefen und hohen Temperaturen erfüllt. Im mittleren Temperaturbereich dominiert die Phononenstreuung, und es gilt $L/L_0 < 1$. Für $L/L_0 > 1$ kann gemäß Gl. (2.7) die Annahme $L = L_0 + \lambda_p/\sigma T$ dazu verwendet werden, den Beitrag λ_p der Phononen zur Gesamtwärmeleitung näherungsweise abzutrennen und somit die Wärmeleitfähigkeit der Elektronen weiter auszuwerten.

Thermokraft

Ein Temperaturgradient in einem elektrisch leitfähigen Material bewirkt aufgrund der unterschiedlich besetzten elektronischen Zustände das Auftreten eines Spannungsgradienten, der Thermokraft S . Der Teil von S , welcher durch die Diffusion der Elektronen hervorgerufen wird, lässt sich durch die Mottsche Formel beschreiben:

$$S_d(T) = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\frac{\partial \ln \sigma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right]_{\varepsilon=E_F} (1 + \lambda_{\text{el-ph}}(T)). \quad (2.13)$$

Die Energie-Ableitung des Logarithmus der elektrischen Leitfähigkeit wird dabei an der Fermi-Kante ausgewertet; k_B ist die Boltzmann-Konstante. Durch die Renormierung mit der Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten $\lambda_{\text{el-ph}}$ erfolgt die Berücksichtigung der Wechselwirkung mit dem Kristallgitter, das hier zunächst im Gleichgewicht betrachtet wird.

Aus dem Temperaturgradienten resultiert zudem eine Änderung der Besetzungszahlen der Phononen und damit ein Phononenstrom. In der Folge kommt es zu einer zusätzlichen Mitbewegung der Elektronen, dem sogenannten *Phonon Drag*. Dieser führt oft zu einem Maximum in der temperaturabhängigen Thermokraft bei etwa $\Theta_D/10$. Eine ausführliche Darstellung zu dieser Thematik findet sich in Ref. [34]. Die Summe aus der Hochtemperaturnäherung des *Phonon Drag* S_g und dem Elektronendiffusionsterm ergibt unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten

$$S(T) = S_g + S_d = \frac{A}{T} + BT . \quad (2.14)$$

Dabei sind die Anpassparameter A und B ein Maß für die Stärke dieser beiden Beiträge. Der Vergleich von B mit Gl. (2.13) und deren Auswertung mittels Bandstrukturechnungen ermöglicht eine Abschätzung der Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten. Bei tiefen Temperaturen ($T \leq \Theta_D/20$) gilt hingegen $S_g \sim T^3$.

Der Verlauf der Thermokraft bei supraleitenden und magnetischen Phasenübergängen ähnelt dem des elektrischen Widerstandes. Der bei der Sprungtemperatur beginnende verlustfreie Stromtransport führt zum Absinken von $|S|$ auf unmessbar kleine Werte. Bei Eintritt der magnetischen Ordnung kann ein *reentrant*-Effekt auftreten, der sich unterhalb der supraleitenden Übergangstemperatur in einer nicht verschwindenden Thermokraft äußert.

2.2 Wärmekapazität und thermische Ausdehnung

Wärmekapazität

Die molare spezifische Wärme bei konstantem Druck c_p , wie sie im Experiment gemessen wird, unterscheidet sich für feste Körper allgemein nur geringfügig von dem Wert bei gleichbleibendem Volumen c_v . Da diese Größe leichter mathematisch beschreibbar ist, stellen die folgenden Formeln gute Näherungen auch für c_p dar. Die Beiträge des Kristallgitters, der Leitungselektronen und die weiterer Anregungen, wie sie beispielsweise im Zusammenhang mit magnetischen Ordnungsprozessen auftreten, verhalten sich wiederum additiv. Die Debye-Theorie liefert für den Gitteranteil $C_{V,l}$ der volumenbezogenen Wärmekapazität

$$C_{V,l}(T) = \frac{9Nk_B}{V} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx , \quad (2.15)$$

wobei N die Zahl der Gitterionen im Volumen V beschreibt. Mit dem molaren Volumen V_M gilt dabei $V_M C_{V,l} = c_{V,l}$. Im Tieftemperaturbereich folgt aus Gl. (2.15) die Abschätzung $C_{V,l}(T) \sim T^3$, während für hohe Temperaturen die Wärmekapazität in Übereinstimmung mit der Regel von Dulong-Petit einen konstanten Wert annimmt.

Für die molare spezifische Wärme des Elektronensystems im normalleitenden Zustand gilt

$$c_{\text{en}}(T) = \gamma_N T. \quad (2.16)$$

Die Proportionalitätskonstante γ_N ist als Sommerfeld-Parameter bekannt und hängt linear von der elektronischen Zustandsdichte an der Fermi-Kante ab:

$$\gamma_N = \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 N(0) (1 + \lambda_{\text{el-ph}}(T)). \quad (2.17)$$

Unterhalb der supraleitenden Übergangstemperatur reduziert sich die Anzahl der ungepaarten Elektronen. Das daraus resultierende Absinken ihres Anteils zur Wärmekapazität wird im Rahmen der BCS-Theorie durch

$$c_{\text{es}}(T) \sim \gamma_N T_c \exp\left(-\frac{b T_c}{T}\right) \quad (2.18)$$

beschrieben. Im mittleren supraleitenden Temperaturbereich gilt dabei $b = 1.44$. Dieses exponentielle Abklingen setzt allerdings die Existenz einer vollständig ausgebildeten Energielücke voraus. Bei einem anders gearteten Ordnungsparameter ist hingegen $c_{\text{es}}(T) \sim T^n$ mit $n = 2$ für linienförmige oder $n = 3$ für punktförmige Knoten der Energielücke auf der Fermi-Fläche zu erwarten. Eine ausführliche Darstellung zu dieser Thematik findet sich in Ref. [35].

Die Differenz Δc_{es} des elektronischen Anteils der spezifischen Wärmekapazität zwischen supra- und normalleitendem Wert bei T_c beträgt im Nullfeld im Rahmen der BCS-Theorie

$$\left(\frac{\Delta c_{\text{es}}}{\gamma_N T_c}\right)_{T_c} = 1.43, \quad (2.19)$$

wobei die Sommerfeld-Konstante γ_N ein Maß für die Stärke des Elektronen-Anteils zur Wärmekapazität im normalleitenden Zustand darstellt.

Die antiferromagnetische Ordnung liefert einen weiteren Beitrag zur Wärmekapazität. Dieser wächst bei tiefen Temperaturen mit $c_m \sim T^3$ an und erreicht bei der magnetischen Ordnungstemperatur seinen Maximalwert. Das Abklingen im Gebiet deutlich oberhalb der Übergangstemperatur kann mit $c_m \sim T^{-2}$ beschrieben werden. In der spezifischen Wärmekapazität und im thermischen Ausdehnungskoeffizienten wird beim Einsetzen der magnetischen Ordnung experimentell meist ein deutlich ausgeprägtes Maximum beobachtet.

Bei Atomen mit permanentem magnetischen Moment kommt es durch interne Wechselwirkungen, die insbesondere durch magnetische Verunreinigungen als paramagnetische Zentren entstehen, sowie in einem äußeren Magnetfeld zu einer Aufspaltung der entarteten Zustände. Bei tiefen Temperaturen liefern Übergänge zwischen den so entstehenden Energieniveaus einen zusätzlichen Beitrag zur spezifischen Wärmekapazität. Diese Schottky-Anomalie berechnet sich im einfachsten Fall (Moment 1/2 mit daraus resultierenden 2 Niveaus der

Aufspaltung Δ) gemäß Ref. [36] zu

$$c_{p,\text{Sch}}(T) = R \left(\frac{\Delta}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\Delta}{k_B T}}}{\left(1 + e^{\frac{\Delta}{k_B T}} \right)^2} , \quad (2.20)$$

wobei R die Gaskonstante ist. Daraus resultiert ein ausgeprägtes Maximum in $c_p(T)$ bei $T \approx 0.5 \Delta/k_B$. Als Hochtemperaturnäherung gilt

$$c_{p,\text{Sch}} = R \left(\frac{\Delta}{2k_B T} \right)^2 \quad \text{bei} \quad \Delta \ll k_B T. \quad (2.21)$$

Oft tritt eine Überlagerung mehrerer derartiger Beiträge und zusätzlich auch von Hyperfeinbeiträgen aufgrund einer Aufspaltung von entarteten Kernzuständen bei Vorliegen eines magnetischen Kernmoments auf. Dann ist eine Separation der einzelnen Anteile kaum durchführbar.

Grüneisen-Parameter und thermische Ausdehnung

Unter der Annahme eines konstanten Grüneisen-Parameters Γ

$$\Gamma(T) = \frac{\beta}{\kappa_T c_v} \quad (2.22)$$

gelten für den volumenbezogenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten β gleiche Temperaturabhängigkeiten wie für die spezifische Wärmekapazität, wenn zudem die isotherme Kompressibilität κ_T als temperaturunabhängig betrachtet wird. Der lineare Ausdehnungskoeffizient α ist über

$$\alpha(T) = \frac{1}{l} \frac{dl}{dT} \quad (2.23)$$

definiert, wobei l die Länge der Probe bezeichnet. Bei isotropen Materialien gilt $\beta = 3\alpha$; andernfalls ist über die kristallographischen Richtungen zu summieren.

Aus diesem Vergleich mit der spezifischen Wärme resultiert beispielsweise für die Summe aus der Hochtemperaturnäherung des antiferromagnetischen Beitrags und dem Anteil des Kristallgitters unter Vernachlässigung des Elektronensystems die Beziehung

$$\alpha(T) = \frac{B}{T^2} + DT^3 \quad (2.24)$$

mit den Anpassparametern B und D .

Falls in einem Temperaturbereich, in dem der exponentiell abklingende Anteil der Quasiteilchen im Supraleiter keine Rolle mehr spielt, der Beitrag eines einzelnen Anregungssystems gegenüber den anderen überwiegt, ergibt sich allgemein

$$\alpha(T) = AT^n . \quad (2.25)$$

Von den Anpassparametern A und n erlangt letzterer besondere Bedeutung. Für Phononen oder Magnonen ist aus der Theorie $n = 3$ zu erwarten.

Zur thermischen Ausdehnung liefern die harmonischen Gitterschwingungen, die in der Debye-Theorie der spezifischen Wärme betrachtet werden, keinen Beitrag. Erst durch Berücksichtigung der anharmonischen Anteile ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit der Probendimensionen. Die einfachste theoretische Beschreibung stellt das Modell der quasiharmonischen Potentiale dar. In diesem werden zwar die Schwingungen weiterhin als harmonisch angenommen, ihre Energiezustände ändern sich aber mit der Gitterverzerrung und folglich mit dem Probenvolumen. Eine ausführlichere Darstellung findet sich in den in Ref. [37] genannten Arbeiten. Besonders bemerkenswert ist die Existenz negativer Ausdehnungskoeffizienten bei verschiedenen Materialien. Während dies im Fall starker Anisotropie durch eine Querkontraktion senkrecht zu einer starken Ausdehnung verstanden werden kann, ist eine Verringerung des Probenvolumens mit steigender Temperatur nicht mehr mit einfachen Modellen erklärbar. Einen besonders starken Effekt weist ZrW_2O_8 auf, an dem im gesamten Bereich zwischen 0.3 und 1050 K Werte $\alpha < 0$ gemessen werden [38].

Die theoretischen Modellvorstellungen zum Verhalten des Grüneisen-Parameters verwenden wiederum die quasiharmonische Näherung. Kompliziert wird die Berechnung dadurch, dass neben den kristallographischen Richtungen auch unterschiedliche Phononenmoden zu betrachten sind. Dabei ist die Anisotropie des Ausdehnungskoeffizienten und der Kompressibilität zu berücksichtigen. Für eine einzelne Mode i gilt

$$\Gamma_i(T) = \frac{\alpha_i}{\kappa_T c_{v,i}}. \quad (2.26)$$

Falls Anisotropie vorliegt, ist über die kristallographischen Richtungen zu summieren. Die entsprechenden Beziehungen sind in Ref. [37] angeführt. Der Gitterbeitrag des Grüneisen-Parameters nimmt in einfachen Metallen gewöhnlich einen Wert zwischen 1 und 2 an, während theoretische Abschätzungen zum Anteil des Elektronensystems $\Gamma_e = 2/3$ ergeben. Lediglich bei gleicher Volumenabhängigkeit der beteiligten Phononenmoden ist ein konstanter Grüneisen-Parameter zu erwarten. In der Nähe von Phasenübergängen wird hingegen meist ein deutlicher Unterschied auftreten, da es zu Änderungen der beteiligten Anregungen oder ihrer Gewichtungen zueinander kommt.

Aus Näherungen für die Entropie lässt sich ein vergleichbares Verhalten des thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit dem der spezifischen Wärmekapazität beim Übergang zur Supraleitung ableiten [39]. Die Ehrenfest-Relation verknüpft die Sprünge des Ausdehnungskoeffizienten $\Delta\alpha$ und der Wärmekapazität Δc_p bei T_c mit der Abhängigkeit der Sprungtemperatur vom isostatischen Druck p [40]:

$$\frac{dT_c}{dp} = 3V_M T_c \frac{\Delta\alpha}{\Delta c_p}, \quad (2.27)$$

wobei V_M das molare Volumen ist. Das Vorzeichen von $\Delta\alpha$ wird demnach dadurch bestimmt, ob die supraleitende Übergangstemperatur durch äußeren Druck zu höheren oder zu tieferen Temperaturen verschoben wird.

Kapitel 3

Experimentelle Grundlagen und untersuchte Supraleiter

Die in dieser Arbeit ausgewerteten Experimente fanden im wesentlichen in drei Kryostaten des früheren Instituts für Tieftemperaturphysik statt. Für Untersuchungen zum Ladungs- und Wärmetransport im Bereich zwischen 1.5 und 300 K stand eine Versuchsanlage zur Verfügung, in welcher gleichzeitig der elektrische Widerstand, die Wärmeleitfähigkeit und die Thermokraft gemessen werden konnten. Dadurch war es teilweise möglich, Ergebnisse mehrerer Messgrößen bei identischer Kontaktierung miteinander zu vergleichen und dabei den Einfluss von Fehlerquellen wie Kontaktabständen oder Inhomogenitäten in der Probe zu verringern. Diese Anlage konnte auch für Untersuchungen zur Wärmekapazität im Nullfeld eingesetzt werden. Für derartige Experimente in Magnetfeldern bis zu 8 T war ein weiterer Kryostat verfügbar, der oberhalb von 4.2 K betrieben werden konnte. Der thermische Ausdehnungskoeffizient wurde in einem kapazitiven Dilatometer ermittelt, das im Bereich $1.5 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ einsetzbar war. Zusätzlich fanden Hochtemperaturmessungen an MgB_2 in Zusammenarbeit mit dem IFW Dresden statt. In einem weiteren Teilabschnitt werden die in dieser Arbeit betrachteten Supraleiter mit ihren wichtigsten Merkmalen charakterisiert. Zudem sind die Parameter der Probenherstellung bzw. Einkristallzüchtung angegeben und einige Eigenschaften der untersuchten Proben aufgeführt.

3.1 Messung der Transporteigenschaften

Eine ausführliche Beschreibung des Glockenkryostaten, in dem die Messungen des spezifischen elektrischen Widerstands ρ , der thermischen Leitfähigkeit λ und der Thermokraft S unterhalb der Raumtemperatur stattfanden, sowie des Messverfahrens findet sich in Ref. [35]. Deshalb sollen an dieser Stelle lediglich das Messprinzip und die wichtigsten Punkte zur Auswertung skizziert werden.

Die vorhandenen Stromdurchführungen und die gerätetechnische Ausstattung des Versuchsplatzes erlauben die gleichzeitige Messung von ρ , λ und S an einer mit vier Drähten kontaktierten Probe. Da der Platz für die standardmäßig verwendeten Stromkontakte nicht ausreichte, wurde ρ in einem separaten Versuch ermittelt. Dabei erfolgte die thermische Ankopplung zwischen Grundplatte und Probe über eine derer großen Seitenflächen. Für die elektrischen Kontakte konnten so auch die Stirnflächen genutzt werden. Das Messprogramm wurde derart modifiziert, dass in diesem Fall die gleichzeitige Messung von zwei ähnlichen Proben bei kontinuierlicher Temperaturänderung möglich war. Ein zusätzlicher Vorteil gegenüber dem sonst angewendeten stationären Verfahren ist die deutlich höhere Messpunktdichte.

Die Wärmeleitfähigkeit wird mittels der stationären Stabmethode ermittelt. Voraussetzungen dafür sind ein guter thermischer Kontakt zwischen Probe und Grundplatte sowie ein gleichbleibender Probenquerschnitt A , dessen charakteristische Länge klein gegenüber der Probenlänge l ist. Der kleinste Wärmewiderstand zur Grundplatte konnte für die in dieser Arbeit untersuchten Proben durch Verwendung von leitfähigem Epoxydharz und einer zusätzlichen dünnen, elektrisch isolierenden Schicht erzielt werden. In Abb. 3.1 ist der schematische Versuchsaufbau zur Messung der Ladungs- und Wärmetransporteigenschaften dargestellt.

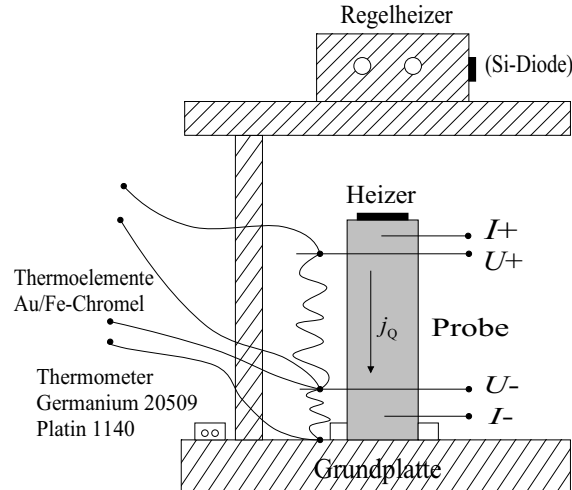


Abbildung 3.1: Schema des Versuchsaufbaus für die gleichzeitige Messung des spezifischen elektrischen Widerstands ρ , der thermischen Leitfähigkeit λ und der Thermokraft S (nach Ref. [35]).

Zur Ermittlung von λ und S wird nach der Temperaturstabilisierung mittels Regelheizer und Kälteleistung der Grundplatte ein Wärmestrom j_Q durch den Probenheizer mit der konstanten Heizleistung \dot{Q} erzeugt. Die Messung erfolgt bei erneutem Vorliegen von Gleichgewichtsbedingungen. Die Grundplattentemperatur wird mit Germanium- und Platin-

Widerstandsthermometern sowie der Temperaturgradient über der Probe mit einem Au/Fe-Chromel-Thermoelement ermittelt. Zur Kontrolle des thermischen Kontakts zur Grundplatte dient ein weiteres derartiges Thermoelement. Dessen Golddraht enthält 0.03 % Eisen. Die Kalibrierung aus Ref. [35] wird in dieser Arbeit weiterhin verwendet. Die Thermokraft dieser Thermoelemente steigt zwischen 2 und 300 K von etwa 8 auf 21 $\mu\text{V/K}$, wobei sie zwischen 10 und 50 K bei ca. 14 $\mu\text{V/K}$ nahezu konstant bleibt.

Der spezifische elektrische Widerstand wird mittels des Standard-Vierpol-Verfahrens mit kommutierender Stromrichtung bestimmt. Mit den direkt gemessenen Größen Stromstärke I und Spannung U ergibt sich

$$\rho = \frac{U}{I} \frac{A}{\Delta l}, \quad (3.1)$$

wobei Δl den Abstand der Spannungskontakte und gleichzeitig den der Thermoelementschenkel kennzeichnet. Für die thermische Leitfähigkeit erhält man

$$\lambda = \frac{\Delta l}{A} \frac{\dot{Q}}{\Delta T}. \quad (3.2)$$

Die Thermokraft, die im stationären Zustand aus dem Spannungsabfall über der Probe und dem Temperaturgradienten ermittelt wird, enthält dabei auch einen Beitrag der aus Kupfer bestehenden Spannungsdrähte. Für eine Korrektur dieses Anteils ist der gesamte Kreis aus Kupfer und Probenmaterial zu betrachten. Für weitere Erläuterungen sei erneut auf Ref. [35] verwiesen.

Die Unsicherheit der Messungen von ρ und λ wird maßgeblich durch den Geometriefehler bestimmt. Neben Änderungen im Probenquerschnitt A entlang der Strombahn spielt insbesondere die Ungenauigkeit bei der Bestimmung des Abstandes Δl zwischen den Spannungskontakten mitsamt den Thermoelementen eine große Rolle. Zudem sollen hier unter diesem Begriff auch Abweichungen verstanden werden, die in dem Unterschied der realen Probe zum verwendeten Modell des langen, dünnen Stabes begründet sind. Der Geometriefehler beträgt für die Magnesium-Diborid-Proben 20 %, während er für die etwas größeren und gleichmäßiger geformten Borkarbid-Kristalle mit 10 % einen geringeren Wert annimmt. Die Unsicherheit der elektrisch gemessenen Größen U , I , und \dot{Q} ist im Vergleich dazu vernachlässigbar. Da der Geometriefehler nahezu temperaturunabhängig ist, spielt er allerdings beim Verhältnis von Messwerten an einer Probe bei unterschiedlichen Temperaturen zueinander keine wesentliche Rolle. Derartige Relationen sind also mit einer deutlich kleineren Messunsicherheit behaftet. Der Fehler aus den Kalibrierungen der Thermoelemente und des Kupferdrahts sollte zu wenigen Prozent abgeschätzt werden, wobei aber für die Thermokraft der direkt gemessene, noch nicht um den Kupferbeitrag korrigierte Wert zu betrachten ist.

Die Messungen von Widerstand und Thermokraft bei hohen Temperaturen fanden an einer Anlage im IFW statt, die nach einem Prototyp am Ioffe-Institut in Sankt Petersburg gebaut wurde [41]. Erste Versuche an MgB_2 fanden in Zusammenarbeit mit Dr. H. Vinzelberg

und Frau U. Starke statt. Die in dieser Arbeit vorgestellten Messwerte wurden unter Leitung von Dr. A. Burkov ermittelt. Der Kontakt der Probe zu den Fühlern für elektrische und thermische Messungen wird durch die Druckkraft von Federn hergestellt. Der Verzicht auf zusätzliche chemische Verbindungen erlaubt Experimente bis zu Temperaturen von 1300 K, sofern das zu untersuchende Material dafür geeignet ist. Der schematische Versuchsaufbau des inneren Teils der Anlage ist in Abb. 3.2 dargestellt.

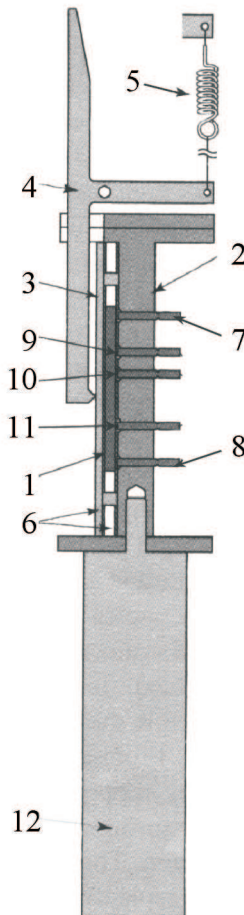


Abbildung 3.2:

Schema des Versuchsaufbaus für die Messung von spezifischem elektrischen Widerstand ρ und Thermokraft S bei hohen Temperaturen (nach Ref. [41]). 1 - Probe; 2 - Auflageplatte; 3 - Andrückplatte; 4 - Druckhebel; 5 - Stahlfeder; 6 - Glimmerplättchen; 7, 8 - Stromkontakte; 9-11 - Thermoelemente; 12 - Kältebad. Weitere Erläuterung im Text.

Die Probe (1) befindet sich auf der Auflageplatte (2) und wird mit der Andrückplatte (3) festgehalten. Die dazu erforderliche Kraft wird über den Druckhebel (4) von einer Stahlfeder (5) übertragen. Die elektrische Isolierung der Probe gegen die Apparatur erfolgt durch Glimmerplättchen (6). Die Stromkontakte (7, 8) und Thermoelemente (9-11) werden in Keramikröhrchen geführt und mittels Federn aus Iridiumdraht gegen die Probe gedrückt. Als Thermoelemente werden im Hochtemperaturbereich Platin-Platin/13 % Rhodium und bei tieferen Temperaturen Kupfer-Konstantan verwendet. Bei der in dieser Arbeit untersuchten Probe konnte der variable Abstand der Thermoelementschenkel auf 10 mm eingestellt werden. Der Temperaturgradient wird durch einen Heizer oberhalb der Probe (nicht in der Abbildung enthalten) und das Kältebad (12) realisiert. Die Messung erfolgt kontinuierlich

mit steigender und fallender Temperatur.

Wichtigste Fehlerquelle bei dieser Versuchsanordnung ist der elektrische und thermische Kontakt der einzelnen Thermoelemente. Da eine direkte Kontrolle dieses Einflusses nicht möglich ist, müssen unbedingt Aufheiz- und Abkühlkurven gemeinsam aufgenommen werden. Zudem sind nach Möglichkeit mehr als die unmittelbar erforderlichen zwei Thermoelementschenkel einzusetzen. Bei guter Übereinstimmung der einzelnen Messwerte sollte dann eine verwendbare Kontaktierung vorliegen, was auch durch Tests an Materialien mit bekannten Werten von Widerstand und Thermokraft bestätigt wird. Für MgB_2 kann so ein Messfehler von $1 \mu\text{V/K}$ für S abgeschätzt werden.

3.2 Messung der spezifischen Wärmekapazität

Ein zweiter Probenhalter gestattet im Glockenkryostaten die Messung der Wärmekapazität parallel zu den Transporteigenschaften. Bei der in der vorliegenden Arbeit verwendeten dynamischen Relaxationsmethode ist die Probe über einen Badwiderstand an das Kältebad angekoppelt. Aus den Aufheiz- und Abkühlkurven bei einem zusätzlichen Heizimpuls kann die spezifische Wärmekapazität berechnet werden. Eine ausführliche Darstellung dieser Zusammenhänge findet sich in Ref. [35]. Der schematische Versuchsaufbau wird in Abb. 3.3 gezeigt.

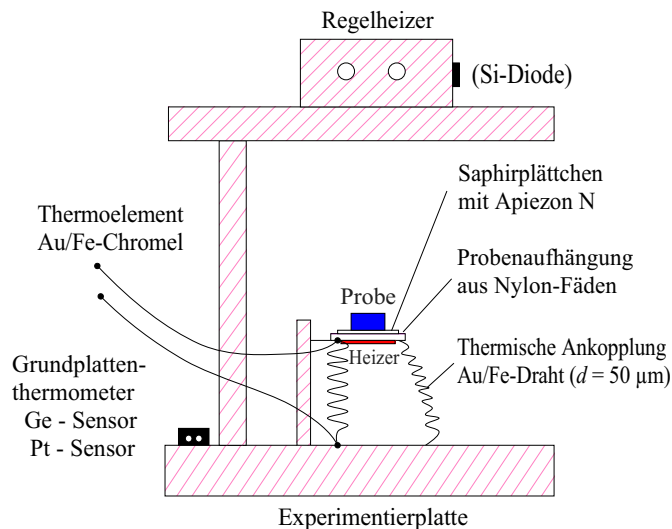


Abbildung 3.3: Schema des Versuchsaufbaus für die Messung der spezifischen Wärmekapazität mittels dynamischer Relaxationsmethode (nach Ref. [35]).

Der als Badwiderstand und im Thermoelement eingesetzte Au/Fe-Draht enthält 0.03 % Eisen. Die Addenda setzt sich aus dem Saphirplättchen, dem Dehnungsmessstreifen als Heiz-

widerstand, dem Thermoelementschenkel und dem Apiezon als Kontaktfett zusammen. Ihr Beitrag zur Wärmekapazität wurde in einer separaten Messung zu

$$C_{A1}/\text{J K}^{-1} = \exp(-12.50 - 0.080 \ln(T/\text{K}) + 1.829 (\ln(T/\text{K}))^2 - 0.349 (\ln(T/\text{K}))^3) \quad (3.3)$$

bestimmt [35]. Diese Näherung gilt für Temperaturen zwischen 1.8 und 20 K. Der Anteil der Addenda muss von der gemessenen Gesamtwärmekapazität abgezogen werden und ist klein im Vergleich zum Beitrag der Borkarbid-Proben.

Die Messungen der Wärmekapazität im Magnetfeld oberhalb von 4.2 K fanden in einem weiteren Kryostaten statt, in welchem die Abkühlung der Probe mittels Austauschgas möglich ist. Die Ankopplung an das Kältebad über den Badwiderstand kann deshalb entfallen. Die somit einsetzbare Heizimpulsmethode, bei der die Probentemperatur im idealisierten Fall einen stufenförmigen Zeitverlauf annimmt, gestattet wesentlich kürzere Messzeiten. Die Versuchsanordnung unterscheidet sich nicht wesentlich von der im Glockenkryostaten. Neben dem Wegfall der thermischen Ankopplung kommt eine geänderte Anordnung Probe / Heizer / Thermometer zum Einsatz. Die Probe befindet sich hier zwischen Heizer und Thermometer, wodurch eine Verfälschung des Messergebnisses durch parasitäre Wärmeströme über die Heizerzuleitungen ausgeschlossen wird. Die Probentemperatur wird direkt mit einem Au/Ge-Dünnschicht-Thermometer bestimmt, dessen Widerstand nur sehr schwach vom Magnetfeld abhängt.

Die Addenda liefert bei dieser Anordnung im Magnetkryostaten einen Beitrag, der im Bereich $4.2 \text{ K} \leq T \leq 30 \text{ K}$ mit

$$C_{A2}/\text{mJ K}^{-1} = 0.08761 - 0.06277 (T/\text{K}) + 0.01306 (T/\text{K})^2 - 0.00047 (T/\text{K})^3 + 6.85 \text{E}-6 (T/\text{K})^4 \quad (3.4)$$

beschrieben werden kann [35]. Dieser ist wiederum klein gegen die Wärmekapazität der hier gemessenen Borkarbid-Proben. In der genannten Arbeit weiterhin enthaltene Testmessungen an Reinstaluminium zeigen eine gute Übereinstimmung mit Literaturwerten. Zudem ergeben Messungen an identischen Proben in unterschiedlichen Kryostaten nur sehr geringe Unterschiede. Die Messunsicherheit resultiert neben dem Einfluss der Addenda maßgeblich aus der Ungenauigkeit der Extrapolation für die Temperatur-Zeit-Verläufe vor und nach dem Heizimpuls. Sie beträgt bei den in dieser Arbeit betrachteten Proben maximal 5 %.

3.3 Messung der thermischen Ausdehnung

Die Versuchsanlage zur Messung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten mittels kapazitiver Dilatometrie wurde 1992 am Institut für Tieftemperaturphysik im Rahmen einer Diplomarbeit aufgebaut [42]. Sie beruht auf einer von G. Brändli und R. Griessen erstmals verwendeten [43] und von R. Pott und R. Schefzyk weiterentwickelten [44] Messzelle. Einige

Verbesserungen des hier eingesetzten Dilatometers sind in der Dissertation von C. Köckert beschrieben [45]. Der schematische Aufbau dieser kapazitiven Messzelle ist in Abb. 3.4 skizziert.

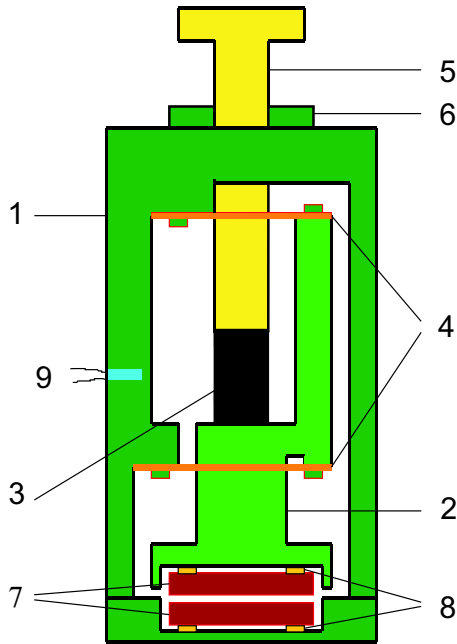


Abbildung 3.4:

Schematischer Aufbau der kapazitiven Messzelle für die Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten (nach Ref. [45]).

1 - Zellrahmen; 2 - innerer, beweglicher Teil; 3 - Probe; 4 - Kupfer-Beryllium-Ringfedern; 5 - Stempel; 6 - Kontermutter; 7 - Kondensatorplatten; 8 - Saphirscheibchen; 9 - Cernox-Widerstandsthermometer. Weitere Erläuterung im Text.

Der Zellrahmen (1) und der beweglich aufgehängene innere Teil der Messzelle (2), auf welchem sich die Probe (3) befindet, sind durch zwei Kupfer-Beryllium-Ringfedern miteinander verbunden. Die Anpassung an unterschiedliche Probenlängen erfolgt mittels eines Stempels (5), dessen Führung durch eine Kontermutter (6) gesichert wird. Die Kondensatorplatten (7) sind im Zellrahmen und im Innenteil eingebaut. Somit bewirkt die Längenänderung der Probe gegenüber der Reinstkupferzelle selbst eine Änderung des Plattenabstands, die in einer Kapazitätsmessbrücke detektiert wird. Zur guten thermischen Ankopplung der Kondensatorplatten bei gleichzeitiger elektrischer Isolierung werden Saphirscheibchen (8) verwendet. Die Schutzringgeometrie zur Verringerung der Streufelder ist in der Prinzipdarstellung nicht vollständig enthalten. Die Temperaturmessung erfolgt mittels eines Cernox-Widerstandes. Durch Versuche mit einem zweiten Thermometer konnten störende Temperaturgradienten zwischen Zellrahmen und Probe während der Aufwärmung im verwendeten Messregime ausgeschlossen werden [45]. Die hochwertige Ausführung der Kondensatorplatten gestattet die Einstellung von Maximalkapazitäten von einigen hundert Pikofarad und damit eine sehr hohe Messempfindlichkeit.

Die relative Längenänderung der Probe wird bei der kontinuierlichen Aufwärmung der Messzelle ermittelt. Diese ist von einem Strahlungsschirm, zwei unabhängig voneinander

evakuierbaren Probenkammern und den beiden Dewargefäßen für die Kühlflüssigkeiten umgeben. Die Stärke der Temperaturdrift hängt neben dem Einsatz der Kühlmittel und der Güte des Isolationsvakuums insbesondere von dem eingestellten Austauschgasdruck in den beiden Probenkammern ab. Im Bereich der tiefsten gemessenen Temperaturen bis unter 2 K muss Heliumgas in beiden Kammern zur Vermeidung von Temperaturgradienten und zur Einstellung einer geringen Aufwärmgeschwindigkeit in der Größenordnung von 0.01 K/min verwendet werden. In einem zweiten Teil der Messung oberhalb von 4.2 K bis zu Raumtemperatur wird das äußere Gefäß evakuiert. Die vorhandene Möglichkeit eines schrittweisen Aufheizens der Messzelle kommt in dieser Arbeit wegen der deutlich verringerten Messpunktdichte nicht zum Einsatz. Wichtig für die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse von Driftmessungen ist ein mit der Kalibrierung vergleichbares Messregime, was insbesondere bei den Aufwärmgeschwindigkeiten und somit den Austauschgasdrücken zu beachten ist.

Die Kalibrierung der Messzelle erfolgt durch Messungen an hochreinen Kupfer- und Aluminium-Proben. Die thermische Ausdehnung dieser Substanzen ist mit hoher Genauigkeit ermittelt worden [46]. Da eine Testmessung an Reinstkupfer im Verlaufe dieser Arbeit keine wesentliche Abweichung zu den in Ref. [45] erhaltenen Werten ergab, wird die dort eingesetzte Kalibrierung weiterhin verwendet. Diese erlangt ihre Bedeutung vor allem daraus, dass die Längenänderung der Probe relativ zu der der Messzelle selbst bestimmt wird. Letztere besteht weitgehend aus Reinstkupfer. Ist dessen Ausdehnungsverhalten mit dem des zu untersuchenden Materials vergleichbar, resultiert daraus eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit der gemessenen Kapazität.

Beim idealen Plattenkondensator hängt die gemessene Kapazität C gemäß

$$C = \epsilon \frac{A}{d} \quad (3.5)$$

vom Abstand d der Platten ab, wobei A deren Fläche bezeichnet. Für die Dielektrizitätskonstante ϵ kann hier in guter Näherung der Wert im Vakuum $\epsilon_0 = 8.85419 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ bei Vernachlässigung der Dielektrizitätszahl des Helium-Austauschgases verwendet werden. Für das Produkt aus C und d ergibt sich ein Näherungswert von 2700 pF μm . Beim realen Kondensator treten trotz einer Anordnung mit Schutzringen zahlreiche Abweichungen auf. Die insbesondere aus verbleibenden Streufeldern sowie aus Wölbung und Rauigkeit der Kondensatorplatten und aus deren Verkipfung gegeneinander resultierenden Änderungen werden durch die Kalibrierung ermittelt und in einem temperaturabhängigen Korrekturfaktor erfasst. Dieser ist allerdings über die Abstandsabhängigkeit der Streufelder selbst kapazitätsabhängig. Die Kalibrierung gilt somit lediglich in dem Bereich, in welchem die Kapazität bei diesen Messungen eingestellt war. Der hier verwendete Korrekturfaktor steigt zwischen 2 und 300 K von etwa 0.70 auf 0.85. Eine ausführliche Darstellung zur Kalibrierung der Messzelle findet sich in Ref. [45]. Dort werden auch die für die weitere Auswertung erforderlichen

Formeln abgeleitet, die beispielsweise die thermische Ausdehnung der Kondensatorplatten selbst berücksichtigen.

Die Auswertung der Messdaten, die als temperaturabhängige Kapazitätswerte vorliegen, ist recht aufwändig. Den Hauptgrund dafür stellt das Auftreten kleinerer Unstetigkeiten im Kapazitätsverlauf dar, die in der Literatur als „Gliches“ bekannt sind [47], und deren Ursache möglicherweise in mechanischen Spannungen in Probe oder Messzelle liegt. Da das Ausdehnungsverhalten dadurch offenbar nicht gestört wird, erfolgt in der Auswertung eine Korrektur dieser Unstetigkeiten. Diese Prozedur ist ebenfalls in Ref. [45] umfassend beschrieben. Im Zweifelsfall kann nur durch eine Wiederholungsmessung über das Auftreten eines Phasenübergangs sicher entschieden werden. Eine zusätzliche Schwierigkeit stellt die Verwendung kubischer Splines zur Anpassung der Messdaten dar. Hier müssen die Störeinflüsse durch geeignete Wahl der Anpassparameter gering gehalten werden.

Die theoretisch mögliche Genauigkeit der Messbrücke von 5×10^{-7} pF wird insbesondere durch geringe mechanische Schwingungen der Messzelle auf einen Wert der Größenordnung von 10^{-5} pF beschränkt. Damit ergibt sich bei einer Probenlänge von 10 mm und einer Kapazitätseinstellung von 100 pF, die einem Plattenabstand von ca. $27 \mu\text{m}$ entspricht, eine minimal auflösbare relative Längenänderung von etwa $\Delta l/l = 5 \times 10^{-10}$. Demgegenüber ändert sich die minimale Auflösung bei Voreinstellungen von ca. 35 und 300 pF um jeweils eine Größenordnung. Die in dieser Arbeit ausgewerteten Messungen fanden ebenso wie die Kalibrierung im Bereich zwischen 50 und 100 pF statt. Höhere Kapazitätseinstellungen sind wegen des teilweisen Kapazitätsanstiegs bei der Abkühlung nicht realisierbar, da auf einen Mechanismus zum Nachstellen bei tiefen Temperaturen zu Gunsten der mechanischen Stabilität verzichtet wurde.

Die sehr hohe Empfindlichkeit der Kapazitätsmessbrücke lässt keinen direkten Schluss auf den Gesamtfehler der Längenmessung zu. Die Messunsicherheit wird nicht durch die Ungenauigkeit der Messgrößen Kapazität und Thermometerwiderstand bestimmt, sondern durch Störeinflüsse innerhalb der Messzelle. Neben den oben beschriebenen mutmaßlichen mechanischen Spannungen können beispielsweise in bestimmten Temperaturbereichen Umkondensationsprozesse von Restgasen eine wichtige Rolle spielen. Umfangreiche Untersuchungen dazu sind in Ref. [45] dokumentiert. Bei nicht eindeutiger Bewertung gemessener Effekte sind erneute Messungen oder solche mit schrittweisem Aufheizen im fraglichen Gebiet erforderlich. Wiederholungsmessungen an MgB_2 ergaben keine wesentlichen Änderungen insbesondere im Gebiet der supraleitenden Übergangstemperatur. Bei den Borkarbidern waren aufgrund der größeren und somit stabileren Proben sowie wegen der Lage der Phasenübergänge bei tieferen Temperaturen und folglich in einem für das verwendete Messregime günstigeren Bereich keine derartigen Störungen relevant. Generell kann für die in dieser Arbeit ermittelten Längenänderungen eine Messunsicherheit von 10 % angenommen werden.

3.4 Untersuchte Supraleiter

3.4.1 Charakteristika von Magnesium-Diborid

Innerhalb weniger Monate nach dem ersten Bericht über Supraleitung bis zu Temperaturen von 40 K in MgB_2 im Januar 2001 [19] konnten zahlreiche Eigenschaften dieser binären Verbindung aufgeklärt werden. Eine Übersicht dieser ersten experimentellen Arbeiten liefert Ref. [20]. Zudem werden einige Ergebnisse theoretischer Berechnungen [22, 24, 48, 49] in die Betrachtung einbezogen. Die Kristallstruktur von Magnesium-Diborid ist in Abb. 3.5 dargestellt.

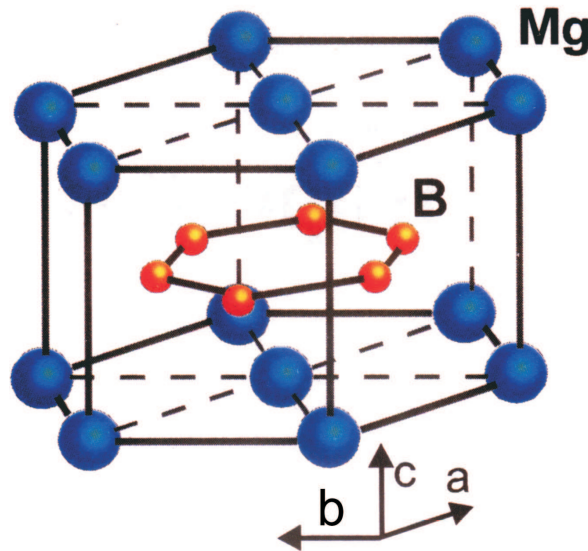


Abbildung 3.5: Kristallstruktur von MgB_2 (nach Ref. [20]).

MgB_2 kristallisiert in der AlB_2 -Struktur (Raumgruppe $P6/mmm$). In dem einfachen hexagonalen Gitter wechseln sich dichtgepackte Mg-Schichten mit graphitartigen B-Lagen ab. Die Gitterkonstanten betragen $a = 3.086 \text{ \AA}$ und $c = 3.524 \text{ \AA}$. Daraus resultiert eine theoretische Dichte von $\rho_m = 2.55 \text{ g/cm}^3$. Die elektronische Zustandsdichte an der Fermi-Kante wird maßgeblich durch Energiebänder des Bors bestimmt. Aus theoretischen Modellen ergibt sich für die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante $\lambda_{\text{el-ph}}$ ein Wert der Größenordnung 1 [22, 49]. Für die Kohärenzlänge bei $T \rightarrow 0$ existieren unterschiedliche Literaturangaben, wobei als Mittelwerte 2.5 und 8 nm in c -Richtung bzw. senkrecht dazu gelten [20]. Die gemittelte Londonsche Eindringtiefe für $T \rightarrow 0$ liegt bei ca. 120 nm. Für die Debye-Temperatur wurden Werte zwischen 750 und 1100 K abgeleitet.

Unter den Diboriden nimmt MgB_2 eine nahezu einzigartige Stellung ein. Alle anderen verwandten, bisher untersuchten Substanzen werden erst bei deutlich tieferen Temperaturen

oder überhaupt nicht supraleitend. Eine Übersicht zu entsprechenden Arbeiten und insbesondere auch zu teilweisen Substitutionen einzelner Elemente gibt Ref. [20]. Als wichtige Unterschiede werden in theoretischen Studien beispielsweise für TaB_2 , welches nach neueren Untersuchungen bis zu sehr tiefen Temperaturen normalleitend bleibt, die schwache Ankopplung der Bor- E_{2g} -Mode an das Elektronensystem [50] sowie die höhere Frequenz und geringe Linienbreite dieser Mode [51] genannt.

3.4.2 Herstellung und Eigenschaften der MgB_2 -Proben

Die polykristallinen MgB_2 -Proben wurden im IFW Dresden mittels einer Feststoffreaktion hergestellt [52]. Eine stöchiometrische Mischung aus Magnesium und Bor wurde zu kleinen Kugeln gepresst. Nach dem Einhüllen in Tantalfolie und dem Einschließen in eine Quarzampulle erfolgte zwei Stunden lang die Reaktion aus den Ausgangsstoffen und das Sintern des Materials durch Glühen bei 950°C . Die vollständigen Bezeichnungen und die Abmessungen der in dieser Arbeit untersuchten Proben sind in Tab. 3.1 aufgeführt.

Probe	Nr.	l mm	A mm^2
isotrop	11533	4.41	1.2×1.2
heißtexturiert	10378	9.93	1.0×1.0

Tabelle 3.1: Bezeichnungen, Nummern und Abmessungen (Länge l und Querschnitt A) der untersuchten MgB_2 -Proben.

Das obere kritische Feld des isotropen Materials wurde aus Messungen des elektrischen Widerstands und der Magnetisierung bestimmt [52]. Für $T \rightarrow 0$ ergibt sich $\mu_0 H_{c2} = 13 \text{ T}$. Nahe der Sprungtemperatur, die im Nullfeld bei 38.8 K liegt, weist das obere kritische Feld eine positive Krümmung auf, d. h. es gilt $H_{c2} \sim (1 - T/T_c)^{1+\alpha_H}$ mit $\alpha_H > 0$. Das Irreversibilitätsfeld beträgt 8.5 T bei 10 K , wie aus Messungen von Magnetisierung und Suszeptibilität abgeleitet wurde [53]. Das obere kritische Feld wird teilweise durch Oberflächeneffekte beeinflusst. Einen ersten Hinweis auf deren Existenz gaben Messungen des elektrischen Widerstandes, der Magnetisierung und der Suszeptibilität in Ref. [53]. Der Einfluss von Oberflächenzuständen auf die Supraleitung in MgB_2 wurde beispielsweise in Ref. [54] aus Modellvorstellungen abgeleitet und diskutiert. Auch Messungen der spezifischen Wärmekapazität an einem MgB_2 -Einkristall [55] ergaben eine deutliche Änderung des oberen kritischen Feldes gegenüber resistiven Untersuchungen. In der thermischen Leitfähigkeit im Magnetfeld beeinflussen Oberflächeneffekte das Verhalten von einkristallinem Material [56].

Die Verformung des heißtexturierten Material wurde durch Stauchen in einer Argonatmosphäre bei Temperaturen zwischen 850 und 900°C durchgeführt [57]. Der Maximaldruck be-

trug 450 MPa. Nach der Herstellung auf dem beschriebenen Reaktionsweg ist MgB_2 aufgrund verdampfender Magnesiumteilchen recht porös. Diese störende Eigenschaft verschwindet aber während des Verformungsprozesses. Durch Auswertung von Röntgenaufnahmen wurde für die einzelnen Körner der heißtexturierten Probe ein mittlerer Ausrichtungsgrad von 0.49 parallel zur c -Achse entlang der Verformungsrichtung gefunden, während bei idealer Orientierung und bei vollständiger Zufallsverteilung Werte von 1 bzw. 0 vorliegen.

Aus der Textur des Materials resultiert in äußeren Magnetfeldern ab 1 T eine Anisotropie des oberen kritischen Feldes, die aus Widerstandsmessungen bestimmt wurde. Sie ist aber mit Verhältnissen $H_{c2}^{a,b}/H_{c2}^c$ zwischen 1.1 und 1.2 im Vergleich zu verschiedenen Messungen an Einkristallen [20] recht schwach ausgeprägt [57]. Die positive Krümmung von H_{c2} bei der supraleitenden Übergangstemperatur wird durch die Verformung der Proben nicht verändert. Bei Untersuchungen der Transporteigenschaften muss neben der schwachen Vorzugsorientierung auch der Einfluss der verringerten Porosität und der veränderten Defektstruktur in Folge des Verformungsprozesses beachtet werden.

3.4.3 Charakteristika der Seltenerd-Übergangsmetall-Borkarbide

Bereits kurz nach den ersten Berichten über Supraleitung in dieser Substanzgruppe [4–6] wurde der bis heute gültige Maximalwert der supraleitenden Übergangstemperatur für diese Verbindungen von 23 K in einem Y-Pd-System gefunden [58]. Die Substanzen werden allgemein durch die Formel $RE_nTM_2B_2C_n$ mit der Seltenen Erde RE (*rare earth*) und dem Übergangsmetall TM (*transition metal*) beschrieben, wobei n die Werte 1, 2 oder 3 annehmen kann. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben gilt generell $n = 1$; Verbindungen mit zusätzlich eingebauten Seltenerd-Kohlenstoff-Schichten ($n = 2$ oder $n = 3$) werden nicht betrachtet. Abb. 3.6 zeigt die Kristallstruktur von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

Seltenerd-Kohlenstoff- und Nickel-Bor-Schichten wechseln sich ab. Es handelt sich um eine modifizierte Form der tetragonalen ThCr_2Si_2 -Struktur (Raumgruppe I_4/mmm). Die Gitterkonstanten hängen empfindlich von der Stöchiometrie ab. Für $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ werden in Ref. [9] $a = 3.53 \text{ \AA}$ und $c = 10.57 \text{ \AA}$ sowie für $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ $a = 3.52 \text{ \AA}$ und $c = 10.53 \text{ \AA}$ [59] angegeben.

Einige neuere Übersichtsarbeiten zu Teilgebieten der Seltenerd-Nickel-Borkarbide sind in Ref. [60] enthalten; für Bandstrukturechnungen sei auf Ref. [61] verwiesen. Eine entscheidende Rolle für das Verständnis der Supraleitung in den Seltenerd-Nickel-Borkarbidenspielt die elektronische Zustandsdichte. Diese bildet bei der Fermi-Kante ein scharfes Maximum (s. Abb. 3.7). Dessen größter Anteil stammt von den Ni-3*d*-Bändern, wobei aber alle enthaltenen Elemente einen Beitrag liefern [62].

Für die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ wurden Werte von 1.05 [63] und 0.8 [64] abgeleitet. In der letztgenannten Arbeit sind einige weitere wichtige Para-

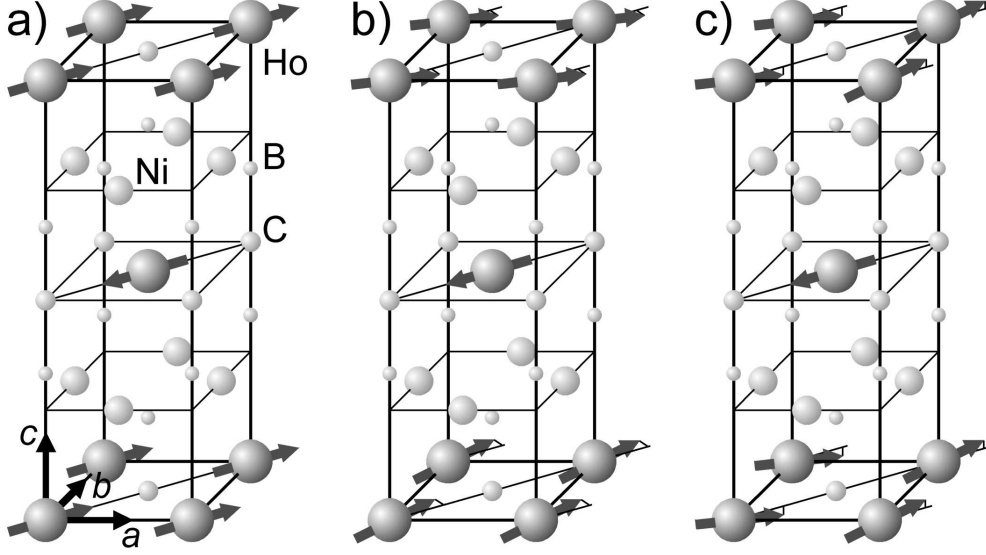


Abbildung 3.6: Kristallstruktur und magnetische Ordnung von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (aus Ref. [65]).

meter dieses Supraleiters zusammengestellt. Kohärenzlänge und Londonsche Eindringtiefe bei $T \rightarrow 0$ betragen 8 bzw. 120 nm. Die Debye-Temperatur liegt bei 490 K, was aus Wärmekapazitätsdaten im Tieftemperaturbereich berechnet wurde. Für $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ wurde in Ref. [16] eine Debye-Temperatur von 350 K abgeleitet.

Für unterschiedliche Seltene Erden variiert das Verhältnis zwischen supraleitender und antiferromagnetischer Übergangstemperatur T_c/T_N stark. Während in $\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$ für diese Beziehung ein Wert von 11 K / 1.5 K gilt, wird in $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ eine Relation 6 K / 10 K gefunden [7]. Mit $T_c \approx 8$ K und $T_N \approx 5$ K sind in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ die Übergangstemperaturen dieser beiden Ordnungsphänomene vergleichbar, wodurch diese Substanz besonders interessant für Untersuchungen zum Wechselspiel von Supraleitung und Magnetismus ist.

Eine ausführliche Beschreibung der magnetischen Ordnung in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ findet sich in Ref. [65]. Der antiferromagnetische Ordnungszustand wird durch das Holmium hervorgerufen, während Nickel nicht dazu beiträgt. Bei tiefen Temperaturen sind die Momente innerhalb der ab -Ebenen ferromagnetisch entlang der $[110]$ -Richtung orientiert und parallel zur c -Achse antiferromagnetisch gestapelt (s. Abb. 3.6 a). Daraus ergibt sich der kommensurable Propagationsvektor $\tau_1 = (001)$. In einem Bereich nahe der Ordnungstemperatur existieren vermutlich zwei weitere, inkommensurable Strukturen mit $\tau_2 = (000.915)$ und $\tau_3 = (0.585\ 00)$. Der Unterschied zwischen der τ_1 - und der τ_2 -Struktur (s. Abb. 3.6 b) liegt

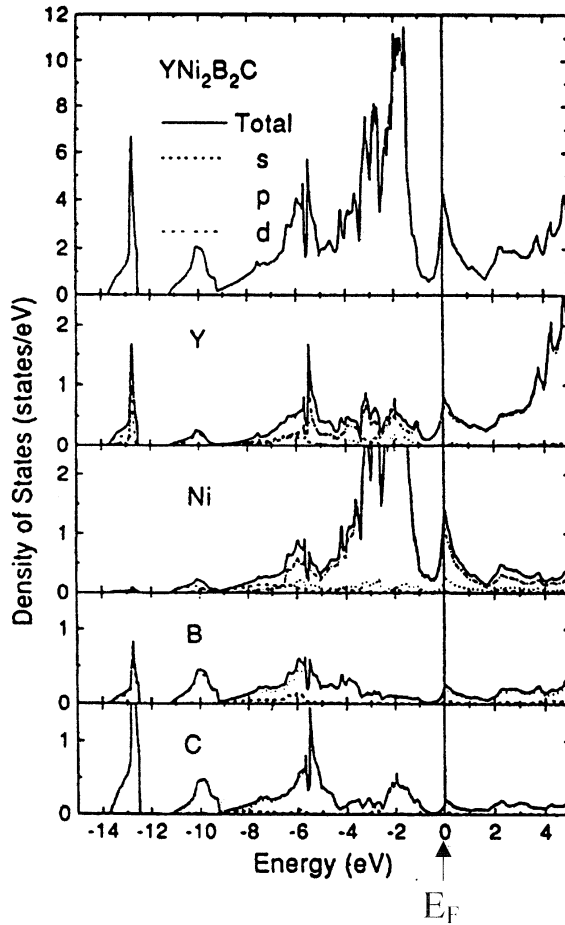


Abbildung 3.7:

Totale und partielle elektronische Zustandsdichten (Y, Ni, B, C) von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (aus Ref. [62]).

darin, dass bei dieser der Rotationswinkel zwischen den Momenten benachbarter Ebenen mit etwa 165° um ca. 15° vom kommensurablen Fall abweicht. Bei der τ_3 -Struktur (s. Abb. 3.6 c) tritt eine Verkippung der Momente aus der ab -Ebene heraus auf.

3.4.4 Züchtung und Eigenschaften der Seltenerd-Nickel-Borkarbid-Einkristalle

Die $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ - und $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristalle wurden unter Verwendung von isotopenreinem ^{11}B im Zonenschmelzverfahren mit optischer Heizung in einer Anlage vom Typ URN-2ZM am IFW Dresden präpariert. Ref. [66] enthält eine ausführliche Beschreibung der eingesetzten Technik und der angewendeten Methoden.

Ausgangspunkt der Kristallzüchtung waren polykristalline Proben, die aus hochreinen Materialien synthetisiert wurden [67]. Das Wachstum der Einkristalle erfolgte mit einer Vorschubgeschwindigkeit zwischen 1 und 3 mm/h bei gegenläufiger und asymmetrischer Rotation von Kristall und Nährmaterial. Durch Verwendung einer Argonatmosphäre und aufwändiger apparativer Technik konnte der störende Einfluss insbesondere von Sauerstoff stark verringert

werden. Typische Abmessungen der so gezogenen Einkristalle waren ein Durchmesser von 5 mm und eine Länge von 30 mm. Die Orientierungsbestimmung erfolgte mittels Röntgenbeugung. Die Einkristalle wurden in mehrere Teile für unterschiedliche Messverfahren geschnitten. Die in dieser Arbeit untersuchten Proben stammen jeweils aus benachbarten Gebieten. Die vollständigen Bezeichnungen und Abmessungen sowie die Orientierung der Kristalle sind in Tab. 3.2 angegeben.

Probe	Nr.	l mm	x_1	A mm ²
YNi ₂ ¹¹ B ₂ C	HKZ 066 L2.2/1	6.99	[100]	2.0 x 2.0
	HKZ 066 L2.3/1	5.56	[001]	2.0 x 2.0
HoNi ₂ ¹¹ B ₂ C	HKZ 071 L3.2/1	8.20	[110]	2.2 x 1.8
	HKZ 071 L3.3/2	5.65	[010]	2.0 x 1.9
	HKZ 071 L3.4/2	4.23	[001]	2.0 x 2.0

Tabelle 3.2: *Probennummern, Länge l , Orientierung (kristallographische Richtung x_1 , zu welcher l parallel ist) sowie Querschnitt A der untersuchten Borkarbid-Einkristalle.*

Aus Laue-Röntgen-Aufnahmen und aus Untersuchungen mittels Neutronenstreuung kann auf eine hohe strukturelle Perfektion der Einkristalle geschlossen werden [67]. Es treten jedoch erhebliche Ausscheidungseffekte einzelner Elemente auf. Je nach Position im Kristall weicht der in der genannten Arbeit mittels Elektronenstrahl-Mikroanalyse ermittelte Gehalt einzelner Konstituenten um bis zu ca. 10 % von der stöchiometrischen Zusammensetzung ab. Daraus resultiert beispielsweise für HoNi₂B₂C eine deutliche Variation der Übergangstemperaturen von Supraleitung und Magnetismus an verschiedenen Positionen innerhalb eines Einkristalls. Für die Sprungtemperatur wurden Werte zwischen 6.6 und 8.4 K gemessen [67]. In der ersten Zone des Kristalls verringert sich diese Schwankung auf einen Bereich zwischen 7.6 und 8.1 K. Die magnetische Ordnungstemperatur, die aus dem Maximum des *reentrant*-Effekts bei Suszeptibilitätsuntersuchungen bestimmt wurde, beträgt je nach Position 5.2 bis 5.8 K. Durch wiederholtes Tempern bei 500 °C lässt sich eine kontinuierliche Verbesserung der supraleitenden Eigenschaften erreichen, was auf einen hohen Grad von Unordnung in den ungetemperten Proben hinweist [66]. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Einkristalle wurden keiner zusätzlichen Wärmebehandlung nach der Herstellung unterzogen. Für YNi₂B₂C ergaben sich für die supraleitende Übergangstemperatur Werte zwischen 15.2 K [67] und 15.5 K [68].

Die Variation des Gehaltes der einzelnen Elemente mit der Position im Kristall führt auch zu erheblichen Unterschieden in den physikalischen Eigenschaften einzelner Proben. Messungen der Suszeptibilität [67] zeigen beispielsweise in der ersten Zone ausschließlich

Supraleitung, die dann von einem *reentrant*-Verhalten abgelöst wird, während am Ende des Kristalls ein supraleitendes Signal erst unterhalb der antiferromagnetischen Phasenübergänge gefunden wird. An Proben aus dem mittleren Teilstück wurden Untersuchungen mittels Neutronenstreuung bei ca. 5.3 K durchgeführt [66]. Aufgrund der hohen strukturellen Güte konnte aufgelöst werden, dass die τ_3 -Struktur mit den beiden anderen magnetischen Ordnungen koexistiert. Hingegen fehlen Reflexe des Propagationsvektors vom Typ $\tau_1 + \tau_2$. Somit sind in diesem Temperaturgebiet innerhalb des Kristalls magnetische Strukturen, die $\tau_1 + \tau_3$ sowie $\tau_2 + \tau_3$ entsprechen, räumlich voneinander getrennt.

3.4.5 Polykristalline Seltenerd-Nickel-Borkarbide

Die Herstellung der polykristallinen $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ - und $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben, an denen im Rahmen dieser Arbeit die spezifische Wärmekapazität bestimmt wurde, erfolgte ebenfalls am IFW Dresden durch Schmelzen eines stöchiometrisch gemischten Ausgangspulvers im Lichtbogenofen [69]. Die Verluste der leichtflüchtigen Elemente Bor und Kohlenstoff wurden durch vorheriges Pressen in Tablettenform verringert und durch einen Bor-Überschuss kompensiert. Das Homogenisieren der Proben erfolgte 10 Tage lang bei einer Temperatur von 1100 °C.

Mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie wurden Gitterstruktur und Phasenreinheit sowie unter Nutzung der Rietveld-Verfeinerung die Gitterkonstanten bestimmt. Weitere Details zur Herstellung sowie zu den Eigenschaften dieser Proben sind in Ref. [35, 69] angegeben.

Kapitel 4

Messungen an polykristallinen MgB₂-Proben

Erstmals wurde Anfang 2001 über das Auftreten von Supraleitung bei Temperaturen bis zu 40 K in MgB₂ berichtet [19]. Zusammenfassungen zu Veröffentlichungen zu dieser Substanz bis 2002 sind in Ref. [70] enthalten. Wenige Wochen nach dem ersten Bericht stand eine polykristalline Probe, die am Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden e. V. (IFW) hergestellt wurde [52], für Messungen der Transporteigenschaften zur Verfügung.

Ziel der Untersuchungen war es, an ein und derselben Probe möglichst viele Eigenschaften zu bestimmen, da die Güte der zu diesem Zeitpunkt verfügbaren Polykristalle generell nicht besonders hoch war und deshalb eine zusammenhängende Beschreibung eines bestimmten Materials besonders interessant erschien. Zunächst wurden bei tiefen Temperaturen der spezifische elektrische Widerstand, die thermische Leitfähigkeit und die Thermokraft gemessen, wobei auch die reduzierte Lorenz-Zahl bestimmt werden konnte [71]. Eine wichtige Frage war, ob es auch in den Transporteigenschaften Hinweise auf verschiedenartige Leitungselektronen und somit auf eine erforderliche Erweiterung des konventionellen Einbandmodells gibt.

Da zu Beginn der Messungen keine MgB₂-Einkristalle verfügbar waren, gab es Bestrebungen, polykristallines Material mit einer Textur zu versehen. Eine Probe, die bei hohen Temperaturen verformt wurde, zeigte parallel zur Richtung des angelegten Drucks eine Vorzugsorientierung in Richtung der *c*-Achse [57]. Senkrecht zu dieser Orientierung erfolgten Untersuchungen zum Ladungs- und Wärmetransport. In mehreren unabhängigen Studien zur Thermokraft [71–75] entwickelte sich eine Debatte über das Auftreten eines *Phonon-Drag*-Beitrags und dessen Charakter. Zur Klärung dieser Fragen wurden in Zusammenarbeit mit dem IFW Messungen bei Temperaturen bis zu 860 K durchgeführt, die auch Ergebnisse für den elektrischen Widerstand lieferten [76].

Weiterhin konnte an der isotropen Probe der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient

bestimmt werden. Unter Verwendung von Literaturwerten der spezifischen Wärmekapazität war es möglich, daraus den temperaturabhängigen Grüneisen-Parameter zu ermitteln. Dabei stellte sich auch die Frage, wie sich die starke Anharmonizität der Bor- E_{2g} -Mode auf das Ausdehnungsverhalten dieses Supraleiters auswirkt.

4.1 Spezifischer elektrischer Widerstand

Der an einer isotropen MgB_2 -Probe gemessene spezifische elektrische Widerstand ρ verringert sich von ca. $38 \mu\Omega \text{ cm}$ bei Raumtemperatur auf $7 \mu\Omega \text{ cm}$ bei 40 K (s. Abb. 4.1). Wie die innere Abbildung verdeutlicht, fällt er mit sinkender Temperatur bei der supraleitenden Übergangstemperatur $T_c = 38.7 \text{ K}$ innerhalb von maximal 0.2 K auf Null. Die Messunsicherheit des Absolutwerts von ρ beträgt aufgrund des verhältnismäßig großen Geometriefehlers 20 %.

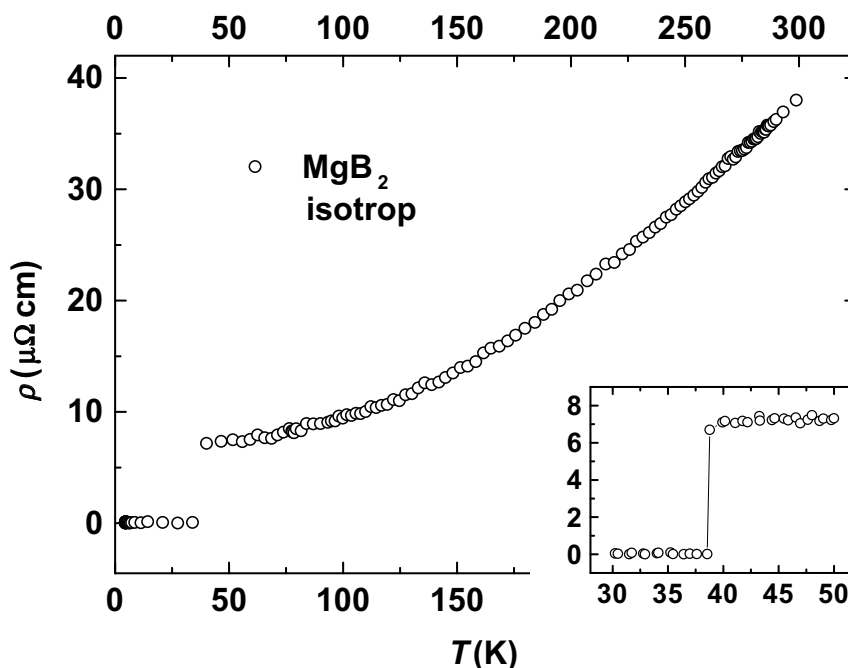


Abbildung 4.1: Spezifischer elektrischer Widerstand ρ von MgB_2 für eine polykristalline Probe ohne Vorzugsrichtung. Die eingefügte Abbildung zeigt den Bereich nahe der Übergangstemperatur der Supraleitung.

Die geringe Übergangsbreite gilt als Indiz für eine gute Homogenität des hier vorgestellten Materials. Der Wert für die Sprungtemperatur selbst liegt im Bereich der üblicherweise an massiven MgB_2 -Materialien gemessenen. Eine Übersicht zu den T_c von zahlreichen, unterschiedlich hergestellten Proben findet sich in Ref. [20]. Aus Messungen der Magnetisierung

wurde in Ref. [26] abgeleitet, dass die Übergangstemperatur bei Verwendung von isotopenreinem ^{10}B auf 40.2 K erhöht werden kann, was 1.0 K höher als das von den gleichen Autoren ermittelte $T_c(\text{Mg}^{11}\text{B}_2)$ liegt. Gemäß der Beziehung $T_c \sim M^{\alpha_I}$ mit der Isotopenmasse M ergab sich für Bor ein Exponent $\alpha_I = 0.26$, was unter dem BCS-Wert $\alpha_I = 0.5$ liegt. Mit der Beobachtung eines nicht verschwindenden α_I wurde gezeigt, dass ein phononenvermittelter Kopplungsmechanismus vorliegt und dass Bor an der anziehenden Wechselwirkung, die zur Bildung der Cooper-Paare führt, beteiligt ist [26].

Aus dem Raumtemperaturwert von ρ und der Extrapolation des Widerstandsverlaufs für $T \rightarrow 0$ lässt sich das Restwiderstandsverhältnis $RRR = 5.4$ berechnen. Die veröffentlichten RRR -Angaben schwanken außerordentlich stark [20]; für viele Proben wurden Werte unter 5 ermittelt. Andererseits gibt es einige Berichte über $RRR \geq 20$. Das Restwiderstandsverhältnis kann nicht als alleiniges Kriterium für die Probenqualität gelten. Zum Beispiel wies eine Mg^{11}B_2 -Probe $RRR = 19.7$ und ein hohes T_c von 40.2 K auf, die Breite des supraleitenden Phasenübergangs im Nullfeld war mit 0.5 K jedoch vergleichsweise groß [77]. Dieser Effekt kann möglicherweise überschüssigem Magnesium zugeschrieben werden, das nicht an der Herstellungsreaktion beteiligt war und als Verunreinigung wirkt [78].

In Abb. 4.2 ist der spezifische elektrische Widerstand der heißtexturierten Probe im Bereich bis zu 860 K dargestellt. Die supraleitende Übergangstemperatur beträgt $T_c = 38.6$ K und ist mit der des isotropen Materials vergleichbar. Die Übergangsbreite nimmt mit 1.5 K hingegen einen deutlich höheren Wert an.

Bei Raumtemperatur wird ein verhältnismäßig niedriger Widerstand $\rho = 15.7 \mu\Omega \text{ cm}$ gefunden, der in Verbindung mit dem gegenüber der isotropen Probe nur gering veränderten Wert bei 40 K zu einem kleineren Restwiderstandsverhältnis $RRR = 3.2$ führt. Durch die Verformung des Materials wird demnach der Ladungstransport stark beeinflusst und die Homogenität verschlechtert, während sich aber T_c kaum ändert. Eine Studie zur Auswirkung unterschiedlicher Herstellungsbedingungen zeigte ebenfalls eine deutliche Abhängigkeit der Übergangsbreite von der Sintertemperatur bei nahezu konstanter Sprungtemperatur [79].

Oberhalb von 620 K verläuft $\rho(T)$ linear. In diesem Bereich gilt also die Hochtemperaturnäherung des Bloch-Grüneisen-Gesetzes, wobei man für die Widerstandsänderung einen Wert $\Delta\rho/\Delta T = 0.064 \mu\Omega \text{ cm/K}$ erhält. Dieser ist um nahezu einen Faktor 8 kleiner als der in Ref. [74] ermittelte. Die dort untersuchte Probe weist mit ca. $40 \mu\Omega \text{ cm}$ einen außerordentlich hohen Restwiderstand auf. Die daraus abgeleitete mittelstarke Elektron-Phonon-Kopplung kann mit dem hier beobachteten $\rho(T)$ nicht bestätigt werden. Selbst bei den höchsten gemessenen $T \leq 860$ K tritt keine Sättigung im Widerstandsverlauf auf. Ein derartiges Verhalten ist charakteristisch für Systeme mit nicht zu starker Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Entsprechend des Zweibandmodells lässt sich daraus schließen, dass der elektrische Widerstand bei hohen Temperaturen von schwach gekoppelten Elektronen dominiert wird, welche zu ei-

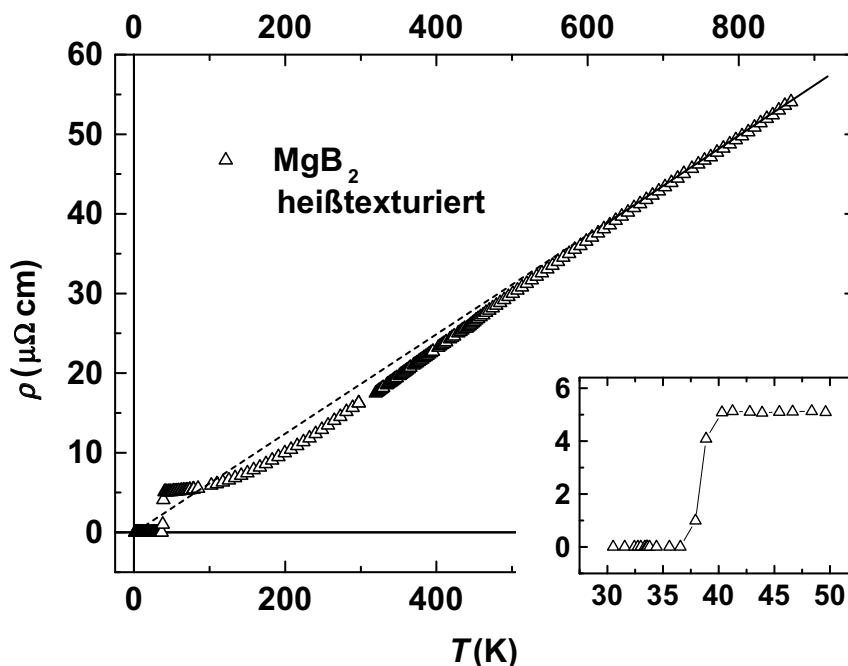


Abbildung 4.2: Spezifischer elektrischer Widerstand von MgB_2 für eine polykristalline, heißtexturierte Probe für Temperaturen bis zu 860 K. Die durchgezogene Gerade repräsentiert eine Anpassung an die Messdaten im Bereich $620 \text{ K} \leq T \leq 860 \text{ K}$; die gestrichelte Linie setzt diese zu tiefen Temperaturen hin fort. Die eingefügte Abbildung zeigt den Bereich nahe der Übergangstemperatur.

nem begrenzten Teil der Fermi-Fläche gehören und nur einen untergeordneten Beitrag zur Supraleitung liefern.

Zur Beschreibung von ρ unterhalb von Raumtemperatur wurden verschiedene Modelle vorgeschlagen. In Abb. 4.3 sind an die Daten der isotropen Probe nach Abzug des Restwiderstands von $6.8 \mu\Omega \text{ cm}$ im Bereich zwischen T_c und 200 K ein Verlauf $\rho \sim T^n$ sowie ein Verhalten gemäß des Bloch-Grüneisen-Gesetzes mit einer Debye-Temperatur von 750 K angepasst. Die Anpassung mit einem etwa $T^{2.4}$ -proportionalen Ausdruck führt zur deutlich besseren Übereinstimmung mit den Messwerten. Da der verwendete Bloch-Grüneisen-Fit auch bei höheren Temperaturen von den Messdaten abweicht, spiegelt er nicht das lineare Hochtemperaturverhalten in Abb. 4.2 wider. Dieses ist zwar mit einer deutlich geringeren Debye-Temperatur beschreibbar, dafür sind in diesem Fall die Unterschiede bei tieferen Temperaturen wesentlich stärker ausgeprägt.

In Ref. [80] wurde hingegen über eine gute Anpassbarkeit der Messwerte mittels Bloch-Grüneisen-Fit ($\theta_D = 440 \text{ K}$) berichtet. Eine bessere Übereinstimmung ergab sich allerdings für die Substanz ZrB_2 bei einer Debye-Temperatur von 280 K. In einer neueren Arbeit der-

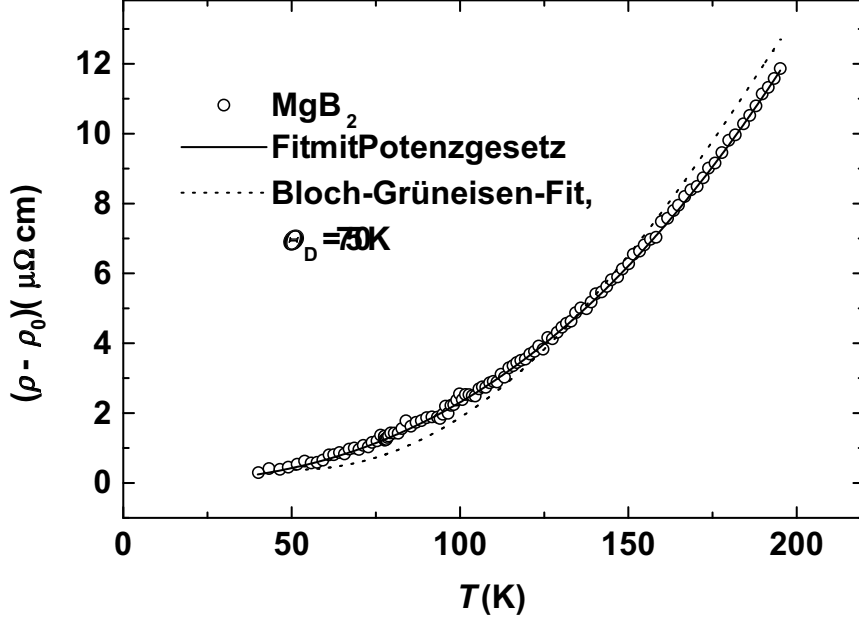


Abbildung 4.3: Spezifischer elektrischer Widerstand ρ von MgB_2 , vermindert um den Restwiderstand ρ_0 . Die durchgezogene und die gestrichelte Linie repräsentieren eine Anpassung an die Messdaten nach Gl. (2.6) bzw. einen Bloch-Grüneisen-Fit mit einer Debye-Temperatur von 750 K.

selben Autoren [81] traten für MgB_2 unterhalb von 150 K deutliche Abweichungen vom Bloch-Grüneisen-Verhalten auf, weshalb eine Anpassung mit Termen $\sim T^2$ und $\sim T^5$ vorgeschlagen wurde. Die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Daten lassen sich mit einem derartigen Modell nicht beschreiben. Eine T^5 -Abhängigkeit von ρ sollte entsprechend theoretischer Vorstellungen erst bei sehr tiefen Temperaturen einen wesentlichen Beitrag liefern. Eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten wurde in Ref. [82] mittels generalisiertem Bloch-Grüneisen-Fit erzielt. Dabei fanden neben den von $(T/\Theta_D)^5$ abhängenden Termen in Gl. (2.4) weitere Potenzen n von $(T/\Theta_D)^n$ Berücksichtigung, wobei $n = 3$ zur besten Beschreibung der Daten führte. Allerdings erschwert die Vielzahl der so erforderlichen Parameter den Vergleich mit theoretischen Modellvorstellungen. In Ref. [83] konnten die Messwerte einer Probe mit dem hohen Restwiderstand von ca. $50 \mu\Omega \text{ cm}$ mittels der einfachen Bloch-Grüneisen-Formel angepasst werden, wobei ein derartiges Verhalten auch an einigen Materialien beobachtet wurde, bei denen Magnesium und Bor teilweise durch Kupfer oder Lithium bzw. durch Kohlenstoff ersetzt waren.

Eine Anpassung für $\rho(T)$ sowohl der isotropen als auch der heißtexturierten Probe mit der Beziehung $\rho(T) = \rho_0 + AT^n$ (Gl. (2.6)) ergab für den Parameter n jeweils Werte sehr

nahe an 2.4. Zur Veranschaulichung dieses Zusammenhangs sind die Messwerte in Abb. 4.4 als Funktion von $T^{2.4}$ aufgetragen. Tab. 4.1 enthält die Zusammenstellung der Anpassparameter.

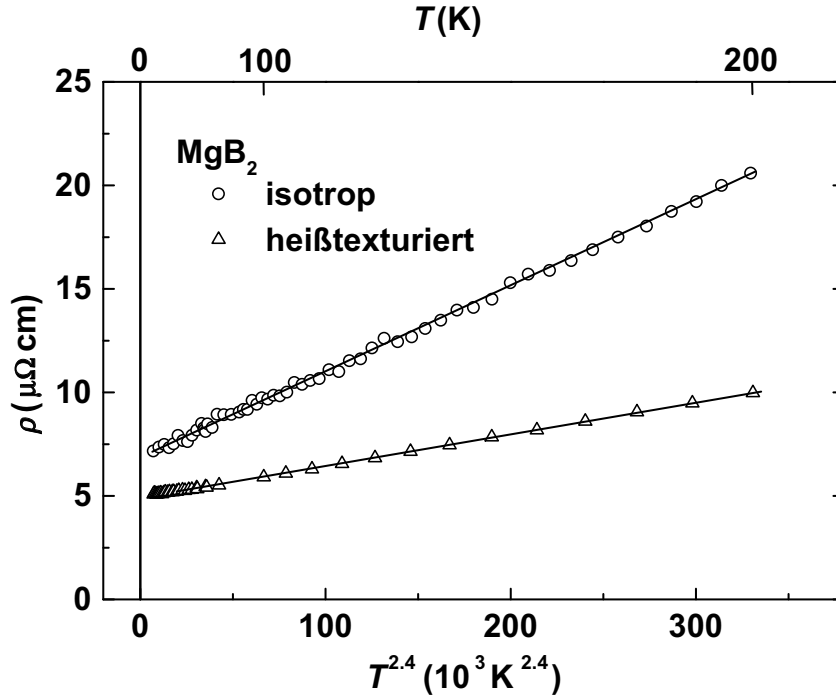


Abbildung 4.4: Spezifischer elektrischer Widerstand von MgB_2 einer isotropen und einer heißtexturierten Probe, dargestellt als Funktion von $T^{2.4}$, im Bereich zwischen T_c und 200 K. Die Geraden stellen Anpassungen an die Messwerte gemäß Gl. (2.6) im Bereich $T_c \leq T \leq 200$ K bzw. $60 \text{ K} \leq T \leq 200$ K dar.

Probe	ρ_0 ($\mu\Omega \text{ cm}$)	A ($10^{-5} \mu\Omega \text{ cm/K}^n$)	n	T_1 (K)	T_2 (K)	RRR	T_c (K)
MgB_2 , isotrop	6.8	3.3	2.38	40	200	5.4	38.7
MgB_2 , heißtexturiert	4.9	1.6	2.39	60	200	3.2	38.6

Tabelle 4.1: Anpassparameter ρ_0 , A und n des spezifischen elektrischen Widerstands entsprechend Gl. (2.6), Gültigkeitsbereich $T_1 \leq T \leq T_2$ dieser Beschreibung, Restwiderstandsverhältnis RRR und Sprungtemperatur der Supraleitung T_c für die MgB_2 -Proben.

Über ein derartiges T^n -Verhalten mit $n = 3$ wurde zuerst in Ref. [77] für Mg^{10}B_2 berichtet. Etwas später folgten Anpassungen mit $n = 2$ [84,85]. In einer Arbeit zu MgB_2 -Drähten [86] wurde $n = 2.6$ ermittelt. Die Ursache für diese Abweichung vom Bloch-Grüneisen-

Gesetz ist nicht eindeutig geklärt. Für $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ wurde $\rho \sim T^{2.2}$ beobachtet und ausführlich diskutiert [11]. Ein auf magnetischer Wechselwirkung beruhender Streumechanismus kann dabei für MgB_2 ausgeschlossen werden. Auch bei dieser Substanz liegt der Koeffizient A etwa zwei Größenordnungen über den Werten, die mit dem Modell der Elektron-Elektron-Wechselwirkung verstanden werden könnten. Als weitere Erklärungsmöglichkeiten für T^2 -proportionales Widerstandverhalten wurden in der letztgenannten Arbeit eine starke Elektron-Phonon-Kopplung bei gleichzeitiger hoher Unordnung sowie das Auftreten von Elektron-Elektron-Korrelationseffekten in Erwägung gezogen. Die deutliche Probenabhängigkeit des Parameters A wurde beispielsweise auch für bestimmte organische Supraleiter gefunden [87]. In Ref. [88] wird begründet, dass derartige Unterschiede durch Multiband-Effekte erklärt werden können.

4.2 Thermische Leitfähigkeit

In Abb. 4.5 ist die thermische Leitfähigkeit λ einer isotropen und einer heißtexturierten Probe über der Temperatur doppelt-logarithmisch aufgetragen. Die Daten von jeweils zwei Messungen mit zwischenzeitlicher erneuter Kontaktierung fallen weitgehend zusammen. Dennoch führt der Geometriefehler auch wegen des etwas unregelmäßigen Probenquerschnitts zu einer Messunsicherheit von 20 %. Weiterhin sind Geraden eingezeichnet, die Anpassungen an die Messdaten gemäß $\lambda \sim T^n$ mit $n = 3$ und $n = 2.6$ für die isotrope ($1.8 \text{ K} \leq T \leq 7.0 \text{ K}$) bzw. die heißtexturierte Probe ($2.7 \text{ K} \leq T \leq 10.0 \text{ K}$) entsprechen.

Das T^3 -Verhalten der Wärmeleitfähigkeit der isotropen Probe unterhalb von 7 K lässt sich dadurch verstehen, dass der Beitrag des Elektronensystems vernachlässigbar ist und die Phononen überwiegend an Korngrenzen gestreut werden. Mit Gl. (2.11) kann man aus dem gemessenen $\lambda/T^3 = 2.9 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-4}$ die mittlere freie Weglänge der Phononen bei tiefen Temperaturen bestimmen. Für den Gitteranteil der spezifischen Wärme $c_p(T)$ wird in Ref. [89] ein Koeffizient von $\beta = c_p/T^3 = 1.04 \times 10^{-5} \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-4}$ angegeben. Mit der in Ref. [90] berechneten Schallgeschwindigkeit für eine longitudinale Welle $v = 10600 \text{ m/s}$ und dem molaren Volumen $V_M = 17.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$, das sich aus dem Volumen der Einheitszelle $V_{EZ} = 29.02 \text{ \AA}^3$ [91] ableiten lässt, ergibt Gl. (2.11) einen Wert $l = 1.4 \mu\text{m}$. Diese Länge kann als durchschnittliche Korngröße interpretiert werden, was durch rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen bestätigt wird. An vergleichbaren Proben wurden Korngrößen von $(0.5...5) \mu\text{m}$ [77], $1 \mu\text{m}$ [84] sowie $6.5 \mu\text{m}$ [92] beobachtet. In Ref. [74] wiesen die einzelnen Körner charakteristische Abmessungen von einigen Mikrometern in der ab -Ebene und $0.1 \mu\text{m}$ senkrecht dazu auf.

Der für die heißtexturierte Probe ermittelte Exponent $n = 2.6$ deutet darauf hin, dass neben der T^3 - auch eine T^2 -Abhängigkeit der Wärmeleitung eine Rolle spielt. Letztere tritt bei

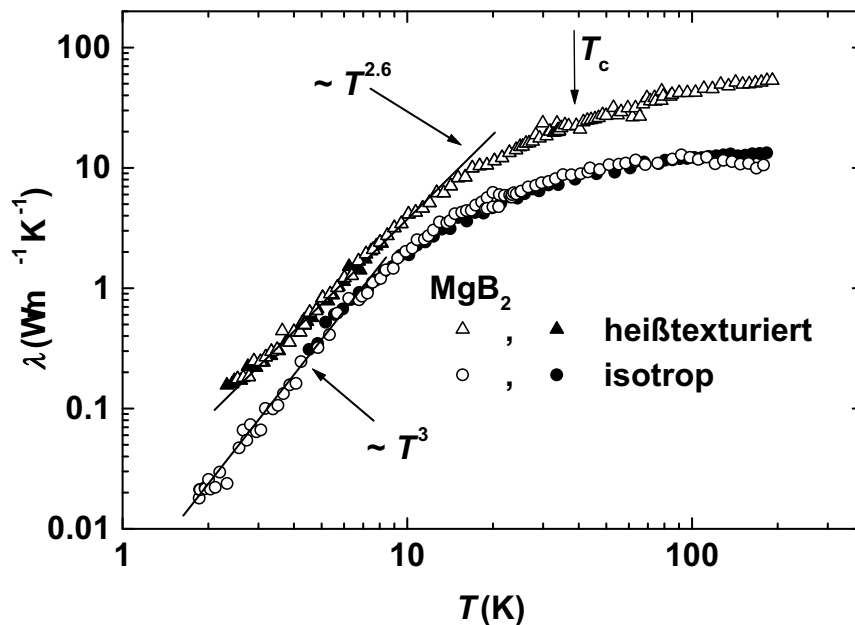


Abbildung 4.5: Thermische Leitfähigkeit λ von isotropem und heißtexturiertem MgB_2 in doppelt-logarithmischer Darstellung. Die eingezeichneten Geraden stellen Anpassungen an die Messwerte mittels eines Potenzgesetzes dar.

der Streuung der Phononen an ungepaarten Elektronen auf. Das gibt einen Hinweis darauf, dass diese auch unterhalb von 10 K im Widerspruch zur einfachen BCS-Theorie nicht vernachlässigt werden können. Diese Differenz lässt sich durch die Erweiterung des Modells um mehrere beteiligte Energiebänder beseitigen, so dass keine unkonventionelle Supraleitung vorliegen muss. In einem derartigen Zweibandmodell [23, 27] wird angenommen, dass Leitungselektronen aus zwei unterschiedlichen Energiebändern existieren, wobei sich ihre Eigenschaften stark voneinander unterscheiden können. Es ist dann möglich, dass ein stärkerer Anteil einer Gruppe von Elektronen erst bei deutlich tieferen Temperaturen als im Fall von nur einem beteiligten Band zu Cooper-Paaren kondensiert. Auch in der spezifischen Wärmekapazität (vgl. Kap. 4.5) lassen sich Abweichungen der Messwerte vom theoretischen Verlauf mit dem Zweibandmodell erklären [93]. Spektroskopische Untersuchungen zur Energielücke liefern keinen eindeutigen Hinweis auf deren Gestalt. Eine Übersicht zu derartigen Messungen findet sich in Ref. [20]. Eine Studie zur Temperaturabhängigkeit der Anisotropie von Eindringtiefe und Kohärenzlänge bestätigt die Vorhersagen des Zweibandmodells [94]. Die höheren Werte von λ bei der heißtexturierten Probe im Vergleich zu denen des isotropen Materials bekräftigen den geringeren Einfluss der Streuung an Korngrenzen.

Bemerkenswert ist, dass die thermische Leitfähigkeit im gesamten Bereich zwischen 1.8 und 200 K kein lokales Maximum aufweist. Bei der heißtexturierten Probe wird zwischen 15 und 50 K in Übereinstimmung mit Ref. [95] in guter Näherung $\lambda \sim T$ beobachtet. Das Fehlen eines solchen Maximalwertes im normalleitenden Zustand deutet darauf hin, dass die Phononen überwiegend an Korngrenzen, Verunreinigungen und sonstigen Gitterstörungen gestreut werden, was durch die niedrigen Restwiderstandsverhältnisse RRR bestätigt wird. Die Werte von λ sind vergleichbar mit denen anderer polykristalliner Proben mit ähnlichen RRR [74, 85, 96]. Auch bei diesen wurden keine Maxima gefunden. Im Gegensatz dazu zeigte die *in-plane*-Wärmeleitfähigkeit eines MgB_2 -Einkristalls ein ausgeprägtes Maximum bei ca. 65 K [97]. Sie lag teilweise mehr als eine Größenordnung über den Werten der genannten Polykristalle und etwa einen Faktor 5 höher als die thermische Leitfähigkeit der heißtexturierten Probe. In einer späteren Studie wurden für polykristallines Material, das ein höheres RRR aufwies, $\lambda(T)$ mit einem Maximum bei 70 K gefunden [98], deren Absolutwert mit dem der in der vorliegenden Arbeit gemessenen Wärmeleitfähigkeit vergleichbar ist. Die raster-elektronenmikroskopische Abbildung zeigte in der genannten Veröffentlichung ein Netzwerk aus gut miteinander verbundenen Körnern, dessen charakteristische Länge von 3 nm die bis dahin ermittelten Größen einzelner Körner um 3 Größenordnungen übertrifft.

Im Gegensatz zu zahlreichen anderen Supraleitern (s. beispielsweise Kap. 5.2 zu den Seltenerd-Nickel-Borboriden) tritt bei MgB_2 unterhalb der Übergangstemperatur kein Maximum in λ auf, obwohl dies entsprechend Ref. [33] zu erwarten ist, wenn nicht in sehr reinen Proben der Wärmetransport durch Elektronen überwiegt. Erst bei Substitution von 3 bzw. 6 % Bor durch Kohlenstoff wird ein solcher Effekt beobachtet [99]. Dies stimmt mit der in Ref. [98] getroffenen Annahme überein, dass stärkere Unordnung zur Dominanz der σ -Bänder und aufgrund deren großer Energielücke zur verringerten Konzentration von Quasiteilchen bei der gleichen Temperatur und somit zur höheren Wärmeleitfähigkeit durch Phononen führt. Bei den reinen polykristallinen Proben wird dieser Einfluss der Unordnung jedoch durch die Streuung an Korngrenzen unterdrückt. Generell ist zu betonen, dass ein derartiges Maximum in $\lambda(T)$ kein Kennzeichen für die Güte eines Supraleiters darstellt. Messungen an Niob zeigten ein Maximum nur für Proben mittlerer Reinheit ($RRR \approx 3000$), während dieses mit weiter steigender Probenqualität bis $RRR \approx 33000$ verschwand [100]. Wie in Ref. [71] abgeleitet wurde, steht die Verringerung eines möglichen Maximums im Einklang mit den hohen Phononengeschwindigkeiten in MgB_2 [90].

Auch die supraleitende Übergangstemperatur selbst macht sich im Kurvenverlauf von $\lambda(T)$ nicht bemerkbar. Diese Aussage stimmt mit den Ergebnissen aller bisher veröffentlichten Arbeiten zur Wärmeleitfähigkeit überein. Eine Erklärung dafür wäre die Dominanz der Streuung der Phononen an Verunreinigungen gegenüber der an Elektronen. Messungen im Magnetfeld zeigten aber bereits bei 0.63 T eine deutliche Verringerung von λ im Bereich um

10 K, was dem erwähnten Mechanismus widerspricht [97]. Die Autoren dieser Studie schlossen aus diesem Verhalten auf eine Verletzung der BCS-Theorie durch einen kleineren Wert der Energielücke. Damit konnte außerdem eine Anstiegsänderung in $\lambda(T)$ bei 6 K erklärt werden. In Ref. [98] trat für Mg^{11}B_2 unterhalb von 8 K ein stärkeres Absinken der Wärmeleitfähigkeit mit fallender Temperatur als im darüberliegenden Gebiet auf. In Abb. 4.5 deutet sich bei der isotropen Probe bei 7 K und bei der heißtexturierten bei 10 K eine Anstiegsänderung in $\lambda(T)$ an.

Zum Anteil der Phononen und dem der Elektronen zur thermischen Leitfähigkeit existieren widersprüchliche Angaben. Während in Ref. [85] eine Analyse nahezu gleiche Beiträge erbrachte, wurde in Ref. [98] die Wärmeleitung der Phononen als vernachlässigbar betrachtet. In Ref. [97] ergab sich aus Messungen im Magnetfeld eine klare Verletzung des Wiedemann-Franz-Gesetzes bei tiefen Temperaturen, wodurch eine Unterscheidung der beiden Anteile nicht möglich war. Aufgrund der kleinen Werte der reduzierten Lorenz-Zahl (s. nächstes Teilkapitel) und des verhältnismäßig großen Geometriefehlers ist eine entsprechende Analyse der in dieser Arbeit vorliegenden Daten nicht praktikabel.

4.3 Lorenz-Zahl

Mit Gl. (2.12) ist es möglich, aus den gemessenen Werten des spezifischen elektrischen Widerstandes ρ und der thermischen Leitfähigkeit λ zusätzliche Informationen über die vorherrschenden Streuprozesse zu gewinnen. Zur besseren Vergleichbarkeit wird der derart aus dem Wiedemann-Franz-Gesetz berechnete Wert auf die Lorenz-Zahl $L_0 = 2.44 \times 10^{-8} \text{ W } \Omega/\text{K}^2$ normiert. Die so erhaltenen reduzierten Lorenz-Zahlen $L(T)/L_0$ von isotropem und heißtexturiertem MgB_2 unterscheiden sich außerordentlich stark (s. Abb. 4.6). Diese Tatsache kann nicht allein durch den bereits erwähnten Geometriefehler der beiden Messgrößen erklärt werden, auch wenn der Gesamtfehler durch eine notwendige Änderung des Abstands der Messkontakte zwischen den Messungen zusätzlich ungünstig beeinflusst wurde.

Auch die von den verschiedenen Arbeitsgruppen veröffentlichten Werte von $L(T)/L_0$ weichen stark voneinander ab. In Ref. [96] waren sie für isotropes MgB_2 vergleichbar mit den hier für heißtexturiertes Material beobachteten reduzierten Lorenz-Zahlen. Aus den Angaben für ρ und λ in Ref. [85] lassen sich $L(T)/L_0$ bis zu 2.5 ableiten, wozu die vergleichsweise hohen Widerstandswerte entscheidend beitragen. Für drei Proben mit sehr unterschiedlichen $\rho(T)$ wurden unterhalb von 200 K reduzierte Lorenz-Zahlen kleiner als 1 gefunden [101]. Die niedrigsten Werte traten bei dem Material mit dem höchsten Restwiderstandsverhältnis RRR auf. Generell scheint ein Zusammenhang zwischen kleinen Restwiderständen ρ_0 , hohen RRR und niedrigen $L(T)/L_0$ zu bestehen. In derartigen Proben spielt offensichtlich die Streuung der Elektronen an Phononen eine wichtige Rolle. Bei Proben mit großen ρ_0 lässt sich aus

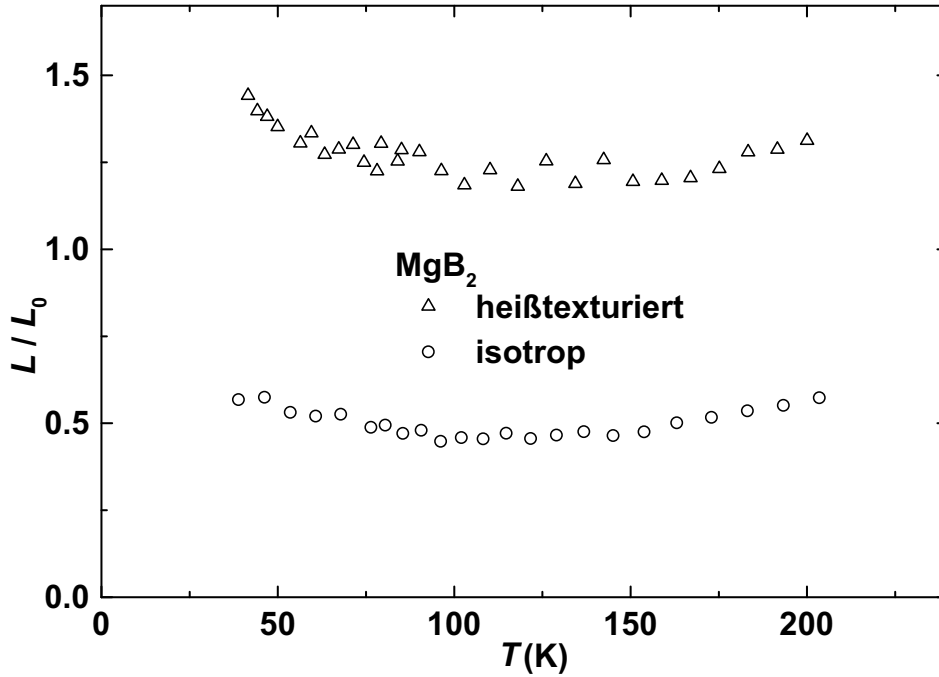


Abbildung 4.6: Reduzierte Lorenz-Zahl L/L_0 von isotropem und heißtexturiertem MgB_2 .

den hohen reduzierten Lorenz-Zahlen auf einen wachsenden Anteil des Phononensystems zur thermischen Leitfähigkeit schließen. Der Wärmetransport durch Elektronen wird demnach bei stärkerer Unordnung in der Kristallstruktur in höherem Maße gestört.

Trotz der starken Unterschiede zwischen den $L(T)/L_0$ der beiden Proben in Abb. 4.6 und denen in den genannten Veröffentlichungen tritt stets ein Minimum im Bereich zwischen 120 und 150 K auf. Das stimmt mit dem allgemeinen Befund überein, dass die reduzierte Lorenz-Zahl insbesondere für Metalle bei etwa $\theta_D/10$ ein Minimum aufweist, welches mit wachsender Probenreinheit zunehmend kleinere Werte annimmt [32].

4.4 Thermokraft

Die Thermokraft S von isotropem und heißtexturiertem MgB_2 ist in Abb. 4.7 im Bereich zwischen 2 und 200 K dargestellt. Für das verformte Material werden zwei unabhängige Messungen mit erneuter Kontaktierung der Probe gezeigt, die im Rahmen der Messgenauigkeit von $0.2 \mu\text{V/K}$ übereinstimmen. Bei der supraleitenden Übergangstemperatur springt S innerhalb eines Intervalls von ca. 1 K mit steigender Temperatur vom Wert Null auf 0.3 bzw. $0.6 \mu\text{V/K}$ bei isotropem und heißtexturiertem MgB_2 (s. innere Abbildung).

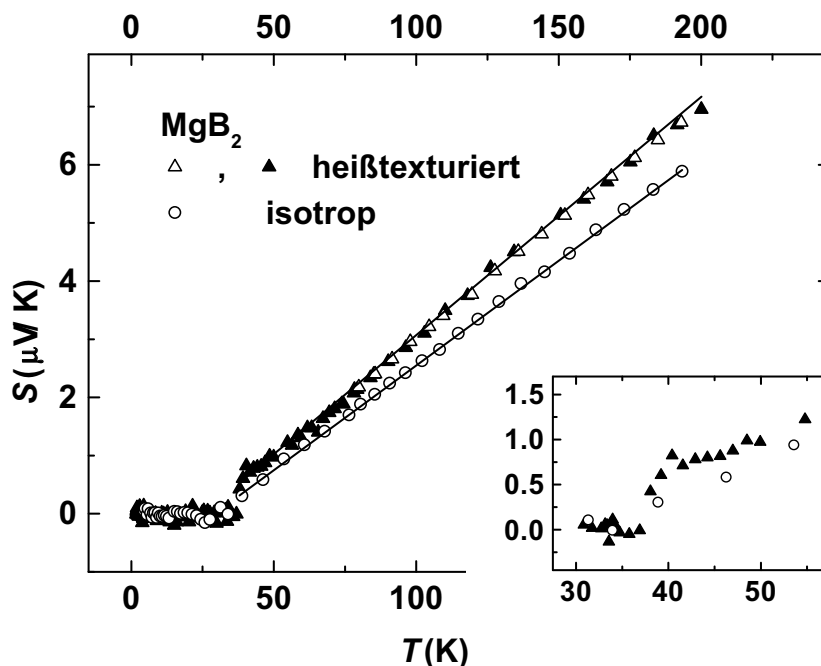


Abbildung 4.7: Thermokraft S von MgB_2 für eine isotrope und eine heißtexturierte Probe. Die eingezeichneten Geraden repräsentieren lineare Anpassungen an die Messwerte. Die eingefügte Abbildung zeigt den Bereich nahe der supraleitenden Übergangstemperatur.

Im normalleitenden Gebiet weist die Thermokraft positive Werte auf. Daraus lässt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den löcherartigen Charakter der Ladungsträger in MgB_2 schließen [34]. Diese Vermutung wird durch Messungen des Hall-Effekts mit einem positiven Hall-Koeffizienten bestätigt [102, 103].

Die Temperaturabhängigkeit von S stimmt gut mit dem in anderen Arbeiten berichteten Verhalten überein [72–75, 96, 104, 105]. Bei der heißtexturierten Probe werden vergleichsweise hohe Werte der Thermokraft in MgB_2 beobachtet, während S in Ref. [96] etwa halb so groß ist wie bei der isotropen Probe. Die starke Streuung der Absolutwerte, die auch im spezifischen elektrischen Widerstand und in der thermischen Leitfähigkeit auftritt, steht offenbar mit unterschiedlichen Verunreinigungen und Stöchiometrieabweichungen der Proben im Zusammenhang. Die Breite des supraleitenden Übergangs kann aufgrund der geringen Messpunktdichte nur zu ca. 1 K abgeschätzt werden. Dieser im Vergleich zu Widerstandsmessungen große Wert ist zudem maßgeblich auf die Mittelung über ein gewisses Temperaturintervall in der quasistationären Messung zurückzuführen.

Der lineare Verlauf von $S(T)$ im normalleitenden Bereich wurde erstmals in Ref. [72] hervorgehoben. Für den Anstieg ergab sich dort für $40 \text{ K} \leq T \leq 160 \text{ K}$ $dS/dT = 0.042 \mu\text{V}/\text{K}^2$.

Die im gleichen Temperaturgebiet ermittelten Werte von 0.036 und $0.041 \mu\text{V}/\text{K}^2$ für die isotrope bzw. die heißtexturierte Probe stimmen gut mit dieser Literaturangabe überein. Allerdings muss betont werden, dass die derart linear angepassten Beschreibungen der Messdaten einen nicht verschwindenden Beitrag für $T \rightarrow 0$ aufweisen. Somit ist eine Erklärung von $S(T)$ lediglich mit einem Elektronendiffusionsterm nicht möglich. Solche Abweichungen werden bei tiefen Temperaturen vor allem durch den *Phonon Drag* verursacht.

Da zur Beschreibung der Messwerte im Tieftemperaturbereich unterschiedliche Modellvorstellungen zur Anwendung kamen [71–75], sollten Messungen bei höheren Temperaturen, die in Zusammenarbeit mit dem IFW Dresden durchgeführt wurden, zusätzliche Informationen liefern. Die Ergebnisse an heißtexturiertem MgB_2 sind in Abb. 4.8 dargestellt.

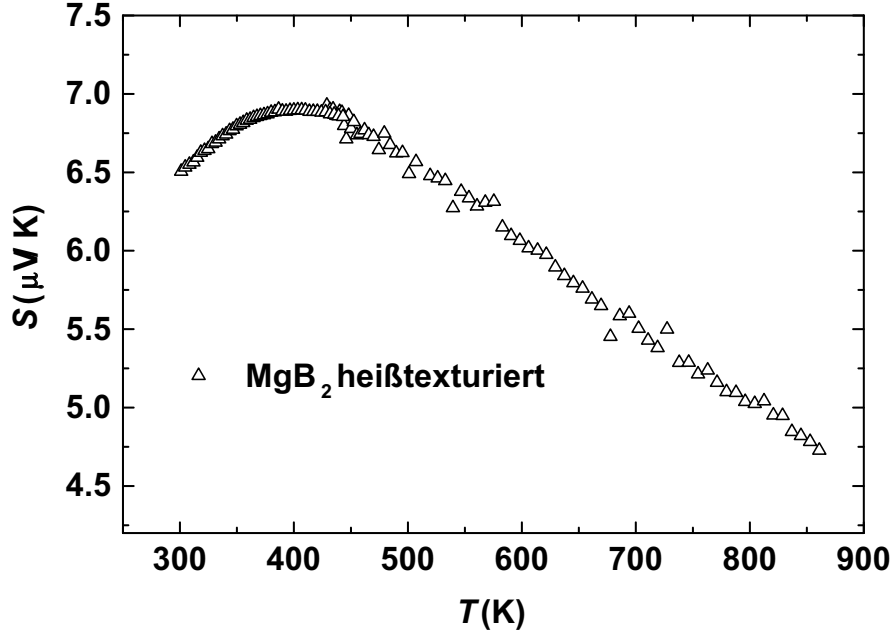


Abbildung 4.8: Thermokraft von heißtexturiertem MgB_2 im Bereich $300 \text{ K} \leq T \leq 860 \text{ K}$.

Die Thermokraft dieses Materials erreicht bei etwa 400 K ein Maximum von ca. $7 \mu\text{V/K}$. Eine Interpretation als *Phonon Drag Peak* scheidet bereits dadurch aus, dass ein derartiger Maximalwert bei einer Temperatur von etwa $\Theta_D/10$ auftreten sollte, während die Debye-Temperatur von MgB_2 lediglich um einen Faktor 2 bis 3 höher als 400 K ist. Zusätzliche Erkenntnisse lassen sich aus theoretischen Modellvorstellungen zum Elektronendiffusionsanteil S_d der Thermokraft gewinnen.

Die Bandstrukturechnungen zur Bestimmung von S_d basieren auf der Näherung der lokalen Dichte (zur angewendeten Rechenprozedur s. Ref. [106]). Aus dem Vergleich mit der

Mottschen Formel (s. Gl. (2.13)) kann der Faktor $(1 + \lambda_{\text{el-ph}})$ bestimmt werden [107]. Dieser beschreibt den Einfluss der Elektron-Phonon-Kopplungskonstante. Zur Vereinfachung findet nur die Energieabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit $\sigma(\epsilon)$ in der Relaxationszeitnäherung Berücksichtigung. Dieses Vorgehen vernachlässigt eine mögliche Energieabhängigkeit der Relaxationszeit. Bei Raumtemperatur ergibt sich damit für den Elektronendiffusionsbeitrag zur Thermokraft $S_d = 2.8 \mu\text{V K}^{-1} \times (1 + \lambda_{\text{el-ph}})$ [71]. Mit der gemessenen Thermokraft der isotropen Probe erhält man unter der Annahme, dass andere Beiträge zu S keine wesentliche Rolle spielen, einen Wert für die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante $\lambda_{\text{el-ph}} \approx 2$, welcher größer ist als aus anderen Untersuchungen zu erwarten. Für eine verlässlichere Aussage über die Größe von $\lambda_{\text{el-ph}}$ wäre eine detailliertere Untersuchung der einzelnen Teile der Fermi-Fläche und der Kopplung an die verschiedenen Phononenmoden erforderlich.

Damit lässt sich begründen, dass das Absinken von S mit steigender Temperatur oberhalb von 400 K nicht allein einem geringeren *Phonon-Drag*-Beitrag zugeschrieben werden kann. Die Messwerte für $T = 800$ K liegen selbst bei Annahme einer unrealistisch kleinen Elektron-Phonon-Kopplungskonstante signifikant unter dem Wert des Elektronendiffusionsbeitrags. Der rein elektronische Anteil der Thermokraft selbst weicht also bei hohen Temperaturen von dem Verhalten entsprechend der Mottschen Formel ab, wenn deren Renormierung als konstant angenommen wird. Die Nichtlinearität in $S(T)$ etwa bei Raumtemperatur könnte neben dem *Phonon Drag* auch einer temperaturabhängigen Elektron-Phonon-Kopplungskonstante oder deren Einfluss auf die Ladungsträger [75] zugeschrieben werden. Die beiden letztgenannten Modelle erklären jedoch nicht die mit steigender Temperatur abnehmende Thermokraft im Bereich oberhalb von 400 K. Vermutlich ist die komplizierte Bandstruktur von MgB_2 für die beschriebene Abweichung verantwortlich.

Etwa im Bereich $70 \text{ K} \leq T \leq 200 \text{ K}$ lassen sich die Messwerte gut mit einem Modell anpassen, das neben dem linearen Elektronendiffusionsterm einen Beitrag $\sim 1/T$ berücksichtigt. Dieser beschreibt das Hochtemperaturverhalten des *Phonon-Drag*-Terms. Die Ergebnisse der Analyse mit $S(T) = A/T + BT$ (Gl. (2.14)) sind in Tab. 4.2 aufgeführt. Zusätzlich werden hier entsprechende Berechnungen für einige $S(T)$ aus verschiedenen Veröffentlichungen dokumentiert. Aus Ref. [72] sind die Daten der reinen MgB_2 -Probe berücksichtigt. Die in dieser Arbeit durchgeführte Substitution von 5 und 10 % Mg durch Al führt zu etwas größeren Werten von B . Ein vergleichbarer Effekt tritt bei Druckerhöhung auf [73]; die hier ausgewertete Thermokraft ergab sich bei Normaldruck. In Ref. [75] wurden insgesamt 5 Proben des Systems $\text{MgB}_{2-x}\text{Be}_x$ untersucht. In Tab. 4.2 sind neben der unsubstituierten Probe ($x = 0$) nur die mit dem maximalen Be-Gehalt ($x = 0.6$) und eine mit mittlerem Substitutionsgrad ($x = 0.3$) analysiert.

Nahezu alle veröffentlichten Daten zur Thermokraft $S(T)$ lassen sich in einem wenigstens 100 K umfassenden Bereich mit Gl. (2.14) beschreiben. Die gute Übereinstimmung zwischen

Probe MgB ₂	A (μV)	B ($\mu\text{V}/\text{K}^2$)	T_1 (K)	T_2 (K)	$S(300\text{ K})$ ($\mu\text{V}/\text{K}$)
isotrop	-56	0.032	70	200	≈ 8.9
heißtexturiert	-36	0.036	60	200	≈ 9.8
B. Lorenz <i>et al.</i> [72]	-33	0.038	50	175	≈ 8.4
W. Liu <i>et al.</i> [105]	-14	0.034	80	200	7.7
T. Muranaka <i>et al.</i> [96]	-11	0.020	50	150	≈ 4.1
E.S. Choi <i>et al.</i> [73], $p = 1$ bar	-10	0.032	50	150	7.0
M. Putti <i>et al.</i> [82]	-32	0.032	100	225	≈ 8.7
J.S. Ahn <i>et al.</i> [75], $x = 0$	-10	0.047	75	150	10.6
J.S. Ahn <i>et al.</i> [75], $x = 0.3$	-46	0.033	50	200	7.2
J.S. Ahn <i>et al.</i> [75], $x = 0.6$	-53	0.010	75	175	2.0

Tabelle 4.2: Anpassparameter des *Phonon-Drag*-Terms A und des Elektronendiffusionsbeitrags B zur Thermokraft von MgB₂-Proben entsprechend Gl. (2.14), Gültigkeitsbereich $T_1 \leq T \leq T_2$ dieser Beschreibung sowie Wert von S bei 300 K (in einigen Fällen extrapoliert; dort als Näherungswert gekennzeichnet). Bei den Proben aus Ref. [75] ist Bor teilweise durch Beryllium substituiert. Weitere Erläuterung im Text.

den Messwerten und der verwendeten Anpassung wird auch in Abb. 4.9 deutlich. Die ermittelten Werte des Parameters B , der den Elektronendiffusionsbeitrag charakterisiert, liegen in fast allen Fällen zwischen 0.03 und $0.04 \mu\text{V}/\text{K}^2$. Eine Ausnahme bildet neben den teilweise Be-substituierten Proben aus Ref. [75] lediglich das MgB₂ aus Ref. [96], welches deutlich niedrigere $S(T)$ aufweist als die Materialien in anderen Veröffentlichungen.

In Ref. [82] wurde vorgeschlagen, zur Beschreibung von $S(T)$ einen Beitrag $\sim T^3$ zusätzlich zum Elektronendiffusionsterm $\sim T$ zu verwenden. Dadurch würde die Tieftemperaturnäherung eines *Phonon-Drag*-Anteils einbezogen. Die Gültigkeit dieser Anpassung ist auf das Gebiet $50\text{ K} \leq T \leq 90\text{ K}$ beschränkt. In einem noch kleineren Temperaturbereich ist auch eine derartige Beschreibung der hier gezeigten Messwerte möglich. Der Vorteil dieses Modells besteht darin, dass durch den positiven *Phonon-Drag*-Term der Parameter B des Elektronendiffusionsbeitrags gegenüber den Angaben in Tab. 4.2 um ca. 40 % verringert wird, was zu kleineren Werten in der Abschätzung der Elektron-Phonon-Kopplungskonstante führt. Neben dem eingeschränkten Gültigkeitsbereich bereitet die Erklärung der Abweichungen der verwendeten Tieftemperaturnäherung unterhalb von 50 K Schwierigkeiten. Weiterhin besteht der Nachteil dieser Anpassung darin, dass ein Verständnis negativer S nicht möglich ist. Diese treten für MgB_{1.4}Be_{0.6} bereits unterhalb von 75 K auf [75]. In dieser Substanz unterscheidet sich $S(T)$ von der Thermokraft des reinen MgB₂ sonst lediglich durch ein niedrigeres B und

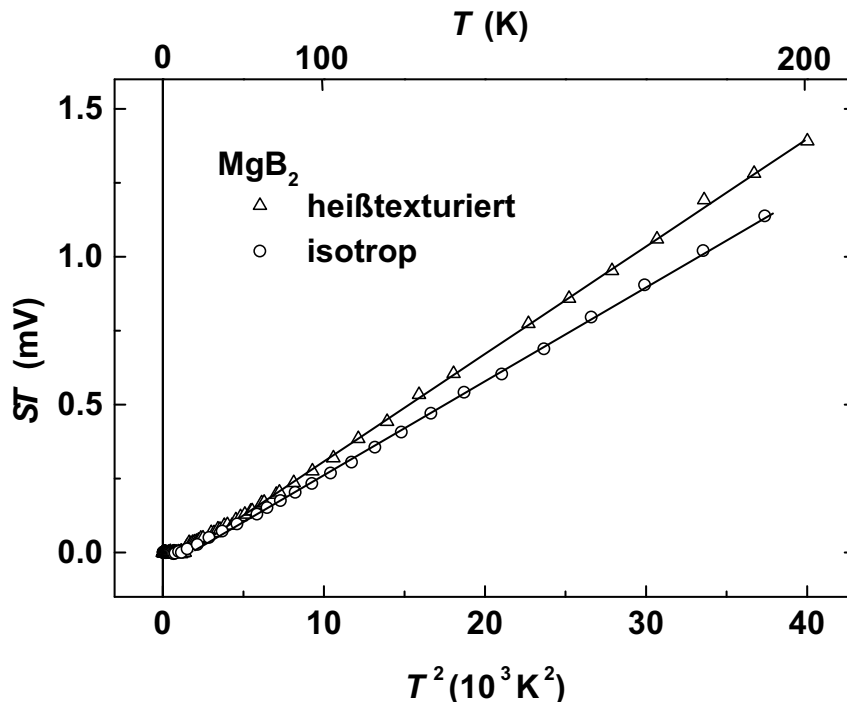


Abbildung 4.9: Thermokraft von isotropem und heißtexturiertem MgB_2 in der ST -über- T^2 -Darstellung unterhalb von 200 K. Die Geraden repräsentieren Anpassungen an die Messdaten nach Gl. (2.14) in den Bereichen oberhalb von 70 bzw. 60 K.

somit kleinere Absolutwerte, nicht jedoch qualitativ. Deshalb ist es wahrscheinlich, dass ein Vorzeichenwechsel in S bei Magnesium-Diborid nur aufgrund der Supraleitung nicht sichtbar wird. Dazu wären Messungen an Proben mit weiteren geeigneten Substitutionen oder im Magnetfeld sinnvoll, auch wenn dabei zusätzliche Beiträge zu S zu berücksichtigen sind.

Da der *Phonon Drag Peak* etwa bei einem Zehntel der Debye-Temperatur, die bei MgB_2 bei ca. 1000 K liegt, erwartet wird, sollte er eigentlich im normalleitenden Bereich sichtbar sein. Eine mögliche Erklärung für den Unterschied zwischen Experiment und Modellvorstellung stellt die starke Temperaturabhängigkeit des Grüneisen-Parameters dar, was in Kap. 4.7 dargelegt wird. Negative *Phonon-Drag*-Beiträge, die sich mit dem hier verwendeten Modell für alle betrachteten Proben ergeben, können im Falle löcherartiger Ladungsträger (positive Koeffizienten B) dadurch verstanden werden, dass die Umklapp-(U-)Prozesse in der Streuung der Elektronen überwiegen [34]. Diese Kombination unterschiedlicher Vorzeichen in den beiden Termen tritt beispielsweise auch bei NbN_x auf [108]. Im Gegensatz zum Parameter B variiert die Stärke von A zwischen den verschiedenen Materialien um mehr als einen Faktor 5. Die betrachteten Proben verfügen über niedrige Restwiderstandsverhältnisse RRR von etwa 3 bis 5; in einigen Fällen sind keine Angaben dazu veröffentlicht. Ein Zusammenhang

zwischen A und RRR scheint in diesem Bereich nicht zu bestehen. Offenbar wirken sich verschiedene Arten von Verunreinigungen und anderen Abweichungen von der Idealstruktur unterschiedlich auf den *Phonon Drag* aus. Unordnung sollte diesen Effekt reduzieren [75]. Sichere Aussagen dazu für MgB_2 können jedoch erst durch Thermokraftmessungen an besser charakterisierten Proben mit höherer Reinheit gewonnen werden.

Im Rahmen des Zweibandmodells kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass Ladungsträger elektronischen und löcherartigen Charakters bei unterschiedlichen Temperaturen eine Rolle im *Phonon Drag* spielen, wobei möglicherweise verschiedenartige Streuprozesse dominieren. Im Rahmen des hier verwendeten Modells ist der Beitrag des *Phonon Drag* bei Raumtemperatur mit ca. $-0.1 \mu\text{V/K}$ vernachlässigbar. Die Thermokraft wird bei höheren Temperaturen von der Elektronendiffusion dominiert. Die zuvor getroffenen Annahmen bei der Abschätzung zur Elektron-Phonon-Kopplungskonstante waren demnach gerechtfertigt.

4.5 Spezifische Wärmekapazität

Die spezifische Wärmekapazität c_p stellte eine der meistuntersuchten Größen unmittelbar nach Entdeckung der Supraleitung in MgB_2 dar. Bereits innerhalb weniger Wochen erschienen hierzu mehrere unabhängige Studien mit zufriedenstellender Übereinstimmung der Ergebnisse [26, 89, 109, 110]. Da in den folgenden Teilkapiteln wiederholt auf die spezifische Wärmekapazität eingegangen wird, sollen hier die wichtigsten Resultate aus diesen Veröffentlichungen kurz dargestellt werden. Die Ergebnisse einer Untersuchung von A. Junod und Mitarbeitern [111], die auf den Wärmekapazitäts-Daten aus Ref. [110] basiert, sind in Abb. 4.10 in einer c_p/T -über- T^2 -Darstellung gezeigt. Der erweiterte Temperaturbereich bis 300 K ist in der inneren Abbildung als $c_p(T)$ aufgetragen.

Im Bereich zwischen 15 K und T_c gilt in guter Näherung $c_p/T \sim T^2$. Unterhalb von etwa 10 K beobachtet man im Nullfeld jedoch deutliche Abweichungen, auf die später eingegangen wird. Bei Raumtemperatur erreicht die Wärmekapazität erst zwei Drittel des Wertes, der nach der Regel von Dulong-Petit zu erwarten ist (ca. $75 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Bei einer Beschreibung von c_p im normalleitenden Bereich durch das Debyesche Gesetz erhält man bei Verwendung der Daten im Gebiet unterhalb von 100 K eine Debye-Temperatur $\Theta_D \approx 800 \text{ K}$. Die bei höheren Temperaturen ermittelten Werte von Θ_D sind aufgrund von Abweichungen vom Debye-Modell (Gl. (2.15)) etwas größer. Zusätzlich werden auch Abweichungen zwischen unterschiedlichen Proben beobachtet. In weiteren Studien wurden für Θ_D Werte etwa im Bereich zwischen 750 und 800 K ermittelt [26, 89, 109], was auch mit den Ergebnissen einer Untersuchung aus dem Jahr 1957 übereinstimmt [112].

Bei der supraleitenden Übergangstemperatur von 36.7 K tritt ein Sprung in der spezifischen Wärmekapazität von $\Delta c_p = 81 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ auf. Für isotoopenreine Proben wurde

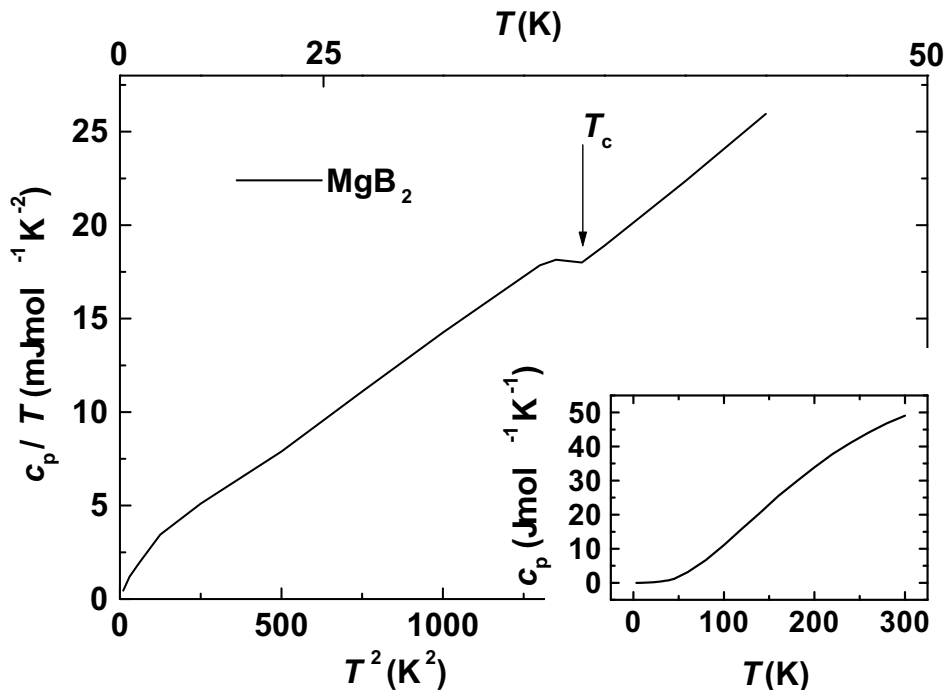


Abbildung 4.10: Spezifische Wärmekapazität von MgB_2 in der c_p/T -über- T^2 -Darstellung unterhalb von 45 K. Die eingefügte Abbildung zeigt $c_p(T)$ bis zu 300 K (nach Ref. [111]).

$\Delta c_p \approx 110 \text{ mJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ beobachtet, wobei die Abhängigkeit der Größe T_c von der Isotopenmasse mit dem resistiven Verhalten übereinstimmt [26]. Weitere Studien bestätigen eine Sprunghöhe im Bereich zwischen $\Delta c_p = 80 \text{ mJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ und $\Delta c_p = 130 \text{ mJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ [89, 109]. Als gemittelte Angabe für die veröffentlichten Werte des Sommerfeld-Parameters γ_N kann $3 \text{ mJ mol}^{-1} \text{K}^{-2}$ verwendet werden. In Ref. [111] wird für die normierte Sprunghöhe der spezifischen Wärme bei der supraleitenden Übergangstemperatur $\Delta c_p / \gamma_N T_c = 0.82$ berechnet, was deutlich unter der Vorhersage der BCS-Theorie liegt. Für die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante wurden mit verschiedenen theoretischen Modellen Werte zwischen 0.65 und 1.1 ermittelt [22, 24, 49].

Die Besonderheiten im Tieftemperaturbereich wurden in Ref. [109] zunächst Verunreinigungen und damit verbundenen Resonanzen an schwereren Atomen zugeschrieben. Eine konsistente Beschreibung der experimentellen Daten liefert das Zweibandmodell [93]. Durch Annahme einer zweiten Energielücke kann auch das Verhalten der elektronischen spezifischen Wärmekapazität unterhalb von 10 K erklärt werden.

Messungen an Einkristallen [55, 113, 114] bestätigen die Resultate von polykristallinen Proben. Eine Diskussion zur Magnetfeldabhängigkeit des Sommerfeld-Parameters γ findet sich in Ref. [114]. Dort wurde weiterhin berichtet, dass sich die kleinere Energielücke isotrop

verhält, während zur Beschreibung des zweiten beteiligten Bandes eine relativ starke Anisotropie angenommen werden muss.

4.6 Thermische Ausdehnung

Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient α von MgB_2 wächst mit steigender Temperatur im Gebiet zwischen 2 und 190 K (s. Abb. 4.11). Aufgrund seiner weitgehend positiven Werte dehnt sich die Probe nahezu im gesamten Bereich bis 273 K bei Erwärmung aus, wie mittels der Längenänderung in der inneren Abbildung gezeigt wird. Die Länge der MgB_2 -Probe ändert sich zwischen 2 und 273 K bezogen auf den Wert bei 273 K insgesamt um den Faktor 5.2×10^{-3} .

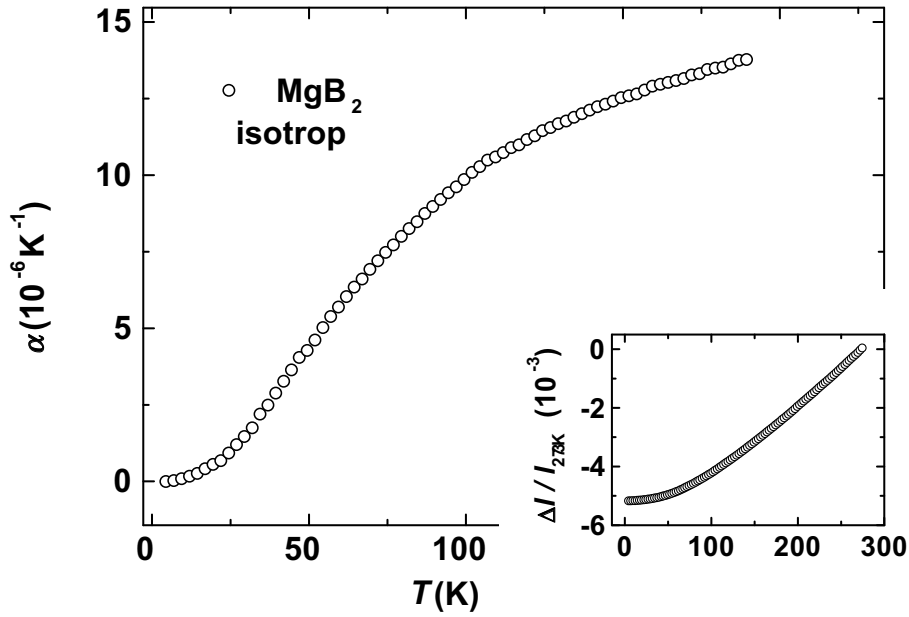


Abbildung 4.11: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient α von isotropem MgB_2 . Die eingefügte Abbildung zeigt die auf den Wert bei 273 K bezogene relative Längenänderung dieser Probe.

Mit der integralen Längenänderung liegen auch die bei höheren Temperaturen berechneten Ausdehnungskoeffizienten α in einer Studie mittels Neutronenbeugung [91] um ca. einen Faktor 2 unter den in der vorliegenden Arbeit ermittelten Werten. Beispielsweise sind in der genannten Veröffentlichung für den Bereich zwischen 200 und 300 K gemittelte α von $5.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und $11.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ für die Gitterkonstanten a bzw. c angegeben. Die hier gemessenen Ausdehnungskoeffizienten für polykristallines Material erreichen bereits bei

190 K etwa $14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und liegen damit auch über den Ergebnissen einer weiteren Untersuchung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit $\alpha(300 \text{ K}) = 8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [115]. Eine gute Übereinstimmung ergibt sich hingegen mit den Ergebnissen einer Studie mittels Neutronenbeugung bei tiefen Temperaturen [116]. Aus den dort beobachteten, über den Bereich $2 \text{ K} \leq T \leq 53 \text{ K}$ gemittelten Ausdehnungskoeffizienten für a und c lässt sich ein isotroper Wert $\alpha = 2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ableiten, während in der vorliegenden Arbeit in diesem Temperaturgebiet ein Mittelwert von etwa $\alpha = 2.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ gefunden wird.

Die Defektstruktur kann das Ausdehnungsverhalten unterschiedlicher Materialien stark beeinflussen. Beispielsweise wurde aus Messungen an polykristallinem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ mit unterschiedlichen Verfahren [117–119] in Ref. [120] ein starker Einfluss von flächenhaften Defekten (Korngrenzen) abgeleitet. Möglicherweise sind für die bei MgB_2 beobachteten Unterschiede auch relativ geringe Stöchiometrieabweichungen verantwortlich. So bewirkten z. B. bei der Substanz YbGaGe bereits 0.5 % Bor- oder Kohlenstoff-Verunreinigungen eine Verringerung der relativen Längenänderung zwischen 10 und 300 K um 50 % [121]. Die Gitterkonstanten selbst werden durch geeignete Substitutionen vergleichsweise schwach beeinflusst. In $\text{MgB}_{1.4}\text{Be}_{0.6}$ ist c um 3.3 % größer als in MgB_2 , während sich a um 0.7 % verringert [122].

In einer α/T -über- T^2 -Darstellung im Bereich zwischen 11 und 19 K wird lineares Verhalten beobachtet (s. Abb. 4.12). Oberhalb von etwa 5 K nimmt der Ausdehnungskoeffizient eindeutig positive Werte an, wie in der $\alpha(T)$ -Darstellung der inneren Abbildung gezeigt wird. In Ref. [115] wurde $\alpha > 0$ oberhalb von etwa 12 K beobachtet. Im Gegensatz dazu berichteten die Autoren der Studie mittels Neutronenbeugung in einer weiteren Arbeit über nahezu verschwindende thermische Ausdehnung unterhalb von 60 K, wobei partiell negative Ausdehnungskoeffizienten auftraten [123]. Dieses Verhalten wurde im Rahmen eines Einstein-Modells für die Volumenänderung mit teilweise negativen Grüneisen-Parametern erklärt. Die uneinheitlichen Ergebnisse lassen sich nicht allein durch Messfehler begründen. Wahrscheinlich muss der bereits diskutierte, starke Einfluss von Kristallbaufehlern oder Stöchiometrieabweichungen berücksichtigt werden. Demnach wären Messungen an ausreichend großen und gut charakterisierten Einkristallen für gesicherte Erkenntnisse erforderlich.

Der Anstieg A der Geraden in der Darstellung von Abb. 4.12 kennzeichnet die Stärke der Abhängigkeit $\alpha \sim T^3$. Aus dem Beitrag für $T^2 \rightarrow 0$ resultiert ein zusätzlicher Term $\alpha \sim T$ mit der Proportionalitätskonstanten B . Eine vergleichbare qualitative Beschreibung $c_p = A_c T^3 + B_c T$ ist für die spezifische Wärmekapazität oberhalb von 15 K möglich [89]. Die hier ermittelten Anpassparameter an die Daten des thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind in Tab. 4.3 den in der angeführten Studie zu c_p gefundenen Werten gegenübergestellt. Dabei ist zu beachten, dass dort lediglich Angaben für $B = 9 \text{ T}$ veröffentlicht wurden, wodurch ein direkter Vergleich zunächst nicht möglich ist. Weiterhin ist anzumerken, dass der ausgewertete Temperaturbereich für die thermische Ausdehnung recht klein ist. Damit

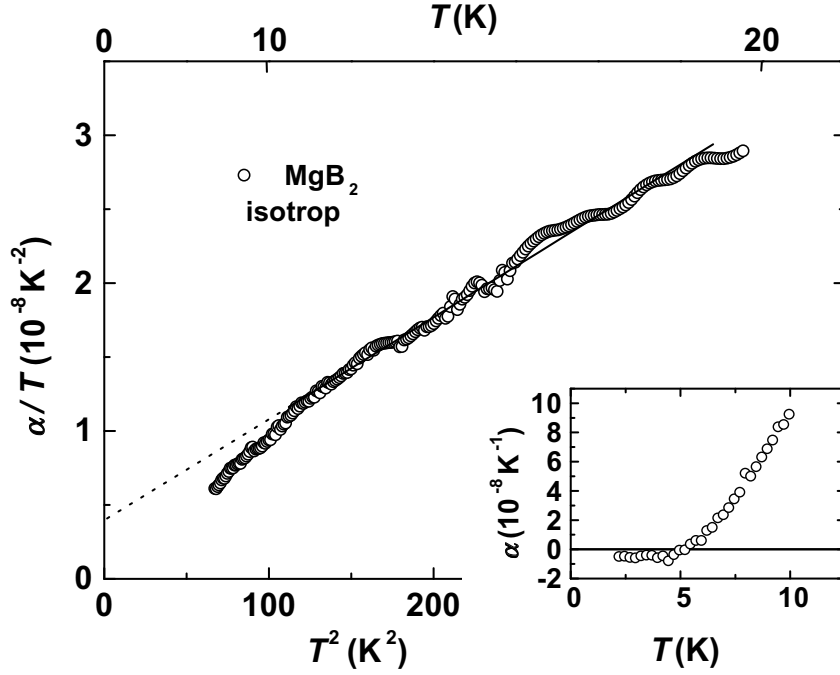


Abbildung 4.12: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient von isotropem MgB_2 in der α/T -über- T^2 -Darstellung für $T < 20$ K. Die durchgezogene Gerade repräsentiert eine Anpassung an die Messwerte für $11 \text{ K} \leq T \leq 19 \text{ K}$. Die eingefügte Abbildung zeigt $\alpha(T)$ unterhalb von 10 K.

können die Parameter A und B lediglich als grobe Abschätzung verstanden werden.

Der T^3 -proportionale Term kennzeichnet in Übereinstimmung mit der Tieftemperaturnäherung der Debye-Theorie jeweils den Anteil des Gitters. Unter der Annahme, dass im betrachteten Temperaturgebiet das obere kritische Feld 9 T nicht übersteigt, ist der Fitparameter B_c identisch mit dem Sommerfeld-Wert γ_N . Im Nullfeld sollte allerdings der Beitrag der Elektronen für $T \rightarrow 0$ verschwinden, da diese dann vollständig zu Cooper-Paaren kondensiert sind. Deshalb ist im einfachsten Modell $B = 0$ zu erwarten. Die deutliche Abweichung der Messwerte unterhalb von 11 K von der Anpassung bei höheren Temperaturen weist darauf hin, dass zusätzliche Einflüsse zu berücksichtigen sind. Dieses Resultat stimmt mit dem Ergebnis in Ref. [115] gut überein. Eine vergleichbare Temperaturabhängigkeit zeigt wiederum die spezifische Wärmekapazität, die erst im Rahmen des Zweibandmodells erklärt werden kann [111] (s. auch vorhergehendes Teilkapitel). In dieser Arbeit wird weiterhin gezeigt, dass der Parameter B_c im Nullfeld nicht verschwindet, sondern etwa 50 % kleiner als γ_N ist. Unter Beachtung dieses Unterschiedes ergibt sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung der Verhältnisse B/A und B_c/A_c . Somit tragen Elektronen und Phononen im Gebiet zwischen etwa 10 und 20 K nicht nur mit gleicher Temperaturabhängigkeit, sondern auch in

thermische Ausdehnung	A (K^{-4})	B (K^{-2})	T_1 (K)	T_2 (K)	B/A (K^2)
MgB_2 isotrop	7×10^{-11}	4×10^{-9}	11	19	57
spezifische Wärme	A_c ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-4}$)	B_c ($\text{mJ mol}^{-1} \text{K}^{-2}$)	T_1 (K)	T_2 (K)	B_c/A_c (K^2)
MgB_2 , $B = 9 \text{ T}$ [89]	1.04×10^{-5}	1.17	15	35 (?)	112

Tabelle 4.3: Anpassparameter A und B sowie A_c und B_c an die Werte des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten bzw. der spezifischen Wärmekapazität von MgB_2 (Erläuterung im Text). Weiterhin sind die Gültigkeitsbereiche $T_1 \leq T \leq T_2$ dieser Beschreibung sowie die Verhältnisse B/A bzw. B_c/A_c aufgeführt.

vergleichbarem Anteil zur thermischen Ausdehnung und zur spezifischen Wärme bei.

Unterhalb von 5 K wird der thermische Ausdehnungskoeffizient negativ. Allerdings reicht die Messgenauigkeit für eine weitere Auswertung in diesem Gebiet nicht aus. Modellvorstellungen, mit denen sich $\alpha \leq 0$ erklären lässt, sind beispielsweise auf MgB_2 bezogen in Ref. [123] dargelegt. Sie stützen sich insbesondere auf eine Theorie, die hexagonale Schichten als Membran betrachtet [124]. Eine Ausdehnung in einer Richtung führt senkrecht dazu zu einer Kontraktion, welche auch den Volumeneffekt dominieren kann. Weiterhin werden einige andere Materialien mit hexagonaler Kristallstruktur und teilweise negativen thermischen Ausdehnungskoeffizienten angeführt [123].

Das Gebiet nahe der supraleitenden Übergangstemperatur ist in Abb. 4.13 dargestellt. Unter Beachtung der eingezeichneten Geraden lässt sich bei 38.5 K ein Sprung im Ausdehnungskoeffizienten aufzeigen, der auf ein Gebiet von ca. 0.5 K verbreitert ist. Wegen der guten Übereinstimmung dieser Temperatur mit den in Widerstand und Thermokraft gemessenen T_c kann trotz des kleinen Effekts und der Streuung von α davon ausgegangen werden, dass diese Unstetigkeit aus dem Eintritt der Supraleitung resultiert. Die Werte oberhalb und unterhalb der Übergangstemperatur wurden in der einfachsten Näherung linear angepasst, was aber nicht die kompliziertere Temperaturabhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten in einem größeren Bereich beschreibt. Für die derart ermittelte Differenz zwischen den Werten im supra- und normalleitenden Gebiet bei T_c erhält man $\Delta\alpha = -5 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$ in sehr guter Übereinstimmung mit dem in Ref. [115] angegebenen $\Delta\alpha = -5.8 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$. Der relative Fehler dieser Größe beträgt 30 %. Allerdings unterscheidet sich in den beiden Messungen bei dieser Temperatur der Betrag des Ausdehnungskoeffizienten selbst deutlich.

Unter Nutzung der Ehrenfest-Relation (Gl. (2.27)) kann man aus $\Delta\alpha$ die Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur dT_c/dp ableiten. Für die Sprunghöhe in der spezifischen Wärmekapazität wird als Mittelwert mehrerer Veröffentlichungen $\Delta c_p \approx 100 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

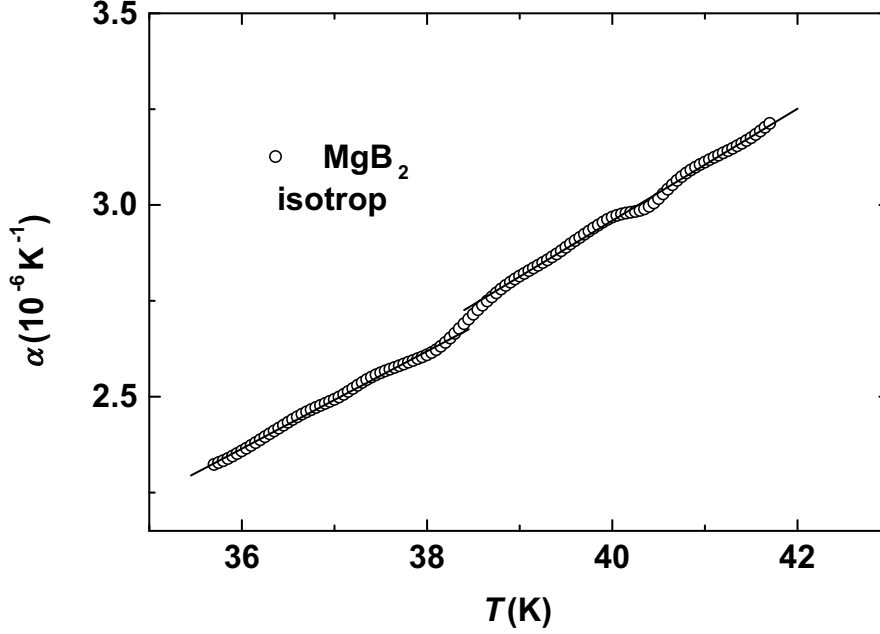


Abbildung 4.13: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient von isotropem MgB_2 im Bereich der supraleitenden Übergangstemperatur. Die eingezeichneten Geraden stellen lineare Anpassungen an die Messwerte unterhalb bzw. oberhalb von T_c dar.

(vgl. vorhergehendes Teilkapitel) verwendet, was aufgrund der relativ geringen Streuung unterschiedlicher Literaturwerte als gute Näherung auch für die hier vorliegende MgB_2 -Probe gelten kann. Mit der resistiv bestimmten Übergangstemperatur $T_c = 38.6 \text{ K}$ und mit dem molaren Volumen von MgB_2 , für welches sich $V_M = 17.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ aus dem Volumen der Einheitszelle $V_{EZ} = 29.02 \text{ Å}^3$ [91] ergibt, lässt sich ein Wert $dT_c/dp = -1.0 \pm 0.4 \text{ K/GPa}$ berechnen.

Direkte Messungen der Druckabhängigkeit der supraleitenden Übergangstemperatur ergaben deutlich voneinander abweichende Resultate für dT_c/dp etwa im Bereich zwischen -0.3 und -2.0 K/GPa . Eine Übersicht zu zahlreichen derartigen Studien befindet sich in Ref. [20]. Als Erklärung für die starke Variation der Ergebnisse werden neben Stöchiometrieabweichungen auch unterschiedliche Stoffe, in denen der Druck erzeugt wurde, und der damit verbundene Einfluss der Anisotropie angegeben. Ein Wert von $dT_c/dp = -1.0 \text{ K/GPa}$ kann als guter Mittelwert dieser Literaturangaben gelten und bestätigt somit die Gültigkeit der Ehrenfest-Relation sowie der für die Berechnung verwendeten Annahmen. Dies stimmt mit den Ergebnissen der oben erwähnten Arbeit [115] sowie einer weiteren groben Abschätzung [116] überein.

4.7 Grüneisen-Parameter

Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient α und die spezifische Wärmekapazität c_p sind gemäß Gl. (2.22) über den Grüneisen-Parameter Γ miteinander verknüpft. Dabei werden die im vorhergehenden Teilkapitel erhaltenen Werte von α und die $c_p(T)$ aus Kap. 4.5 verwendet. Der Fehler durch die unterschiedlichen Proben kann als gering angenommen werden, da die verschiedenen veröffentlichten Wärmekapazitätsdaten nur schwach voneinander abweichen. Der bei Raumtemperatur ermittelte Wert der isothermen Kompressibilität $\kappa_T = 8.3 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ [125] sollte nur schwach temperaturabhängig sein und wird deshalb in der Berechnung als Konstante verwendet. Das molare Volumen $V_M = 17.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ist aus den Angaben in Ref. [91] abgeleitet. Die derart berechneten Werte des Grüneisen-Parameters sind in Abb. 4.14 im Temperaturbereich $4.6 \text{ K} \leq T \leq 190 \text{ K}$ dargestellt.

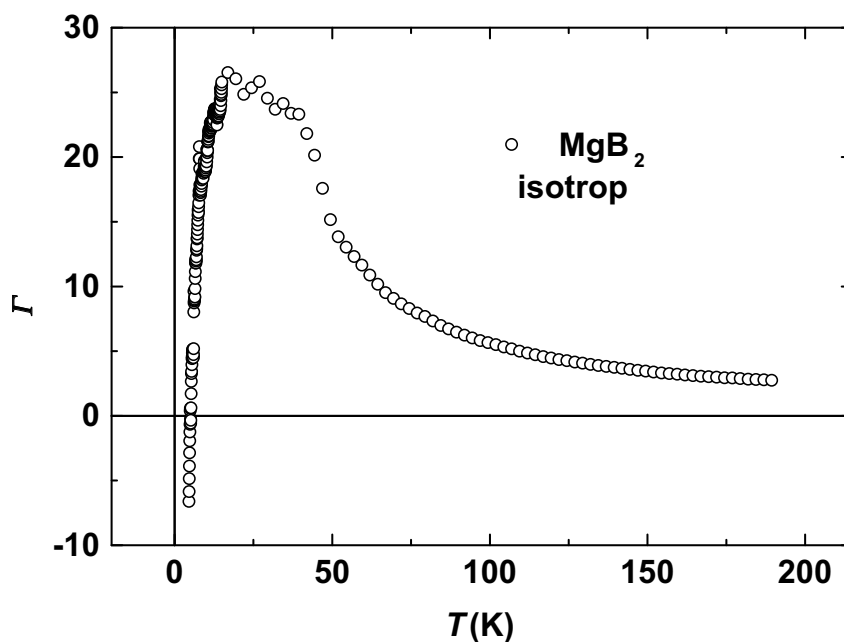


Abbildung 4.14: Grüneisen-Parameter Γ von isotropem MgB_2 im Bereich $4.6 \text{ K} \leq T \leq 190 \text{ K}$.

Es fällt auf, dass Γ ungewöhnlich große Beträge annimmt, bei etwa 5 K das Vorzeichen wechselt und in Teilbereichen sehr stark von der Temperatur abhängt. Zunächst aber sollen zwei Gebiete mit einer geringeren Änderung des Grüneisen-Parameters betrachtet werden. Im Unterkapitel zur thermischen Ausdehnung von MgB_2 wurde gezeigt, dass zwischen 11 und 20 K der Ausdehnungskoeffizient die gleiche Temperaturabhängigkeit wie die spezifische Wärmekapazität aufweist, wobei auch die Parameter der einzelnen Beiträge vergleichbar

sind. Somit muss Γ in diesem Bereich konstant sein. Zudem folgt aus der dort abgeleiteten Beziehung, dass sowohl die verbleibenden Elektronen als auch das Phononensystem in etwa gleichem Maße zum Grüneisen-Parameter beitragen. Auch wenn unterhalb von 15 K diese Größe bereits erkennbar mit der Temperatur abfällt, gilt dennoch $\Gamma = 24 \pm 2$. Das Temperaturgebiet, in dem diese Beziehung gilt, lässt sich bis zu etwa 40 K erweitern. Die Vermutung trifft unter Annahme einer Messunsicherheit von ca. 10 % zu.

Mit steigender Temperatur fällt der Grüneisen-Parameter im Gebiet zwischen 100 und 190 K von ca. 5 auf 2.8. Eine Extrapolation zu Raumtemperatur lässt Werte von $\Gamma \approx 2$ als wahrscheinlich erscheinen, wenn vorausgesetzt wird, dass in dem betreffenden Bereich keine wesentlichen Änderungen der maßgeblichen Phononenmoden und deren Volumenabhängigkeit auftreten. In Ref. [126] wurde aus Untersuchungen zur Kompressibilität $\Gamma = 2.9 \pm 0.3$ abgeleitet. In einer theoretischen Studie ergab sich als Abschätzung $\Gamma = 3.8$ [127]. Im Gegensatz dazu lassen sich die hohen Werte des Grüneisen-Parameters nicht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen in Ref. [123] bringen. Die mittels Neutronenbeugung gemessenen temperaturabhängigen Gitterkonstanten wurden in der genannten Arbeit durch ein Einstein-Modell mit zwei Phononenmoden beschrieben, wobei sich als Anpassparameter $\Gamma_1 = 1.33$ und $\Gamma_2 = -0.304$ ergaben.

Besonders bemerkenswert sind die hohen Werte des Grüneisen-Parameters zwischen etwa 15 und 50 K sowie die signifikante Anstiegsänderung in $\Gamma(T)$ bei etwa 39 K. Es liegt nahe, diese Besonderheiten mit der Supraleitung in Verbindung zu bringen. In einer theoretischen Studie zu MgB_2 [24] wurde berichtet, dass die maßgebliche Bor- E_{2g} -Mode an das Elektronensystem ankoppelt und eine starke Anharmonizität aufweist. Letzteres könnte die extrem hohen Werte des Grüneisen-Parameters erklären. Eine derartige Kopplung anharmonischer Moden ist nach Aussage von S.V. Shulga und Mitarbeitern [23] auch Voraussetzung für eine korrekte Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Feldes im Rahmen der Multiband-Eliashberg-Theorie. Aus einer Studie mittels Punktkontakt-Spektroskopie [128] wurde eine anisotrope Wechselwirkung von Elektronen mit E_{2g} -Phononen abgeleitet. Auch die Ergebnisse von Messungen mittels inelastischer Röntgenstreuung [129] sowie von Elektron-Spin-Resonanz- und Infrarot-Experimenten bestätigen, wie in Ref. [130] dargelegt wurde, einen derartigen Wechselwirkungsmechanismus. Zudem ergab eine neue Untersuchung der verwandten Substanz ZrB_{12} ebenfalls deutlich erhöhte Γ im Bereich um 50 K, auch wenn der bei MgB_2 beobachtete Maximalwert nicht erreicht wird [131]. In dieser Arbeit wurde ebenfalls der Einfluss anharmonischer Phononenmoden betont.

Die starke Änderung des Grüneisen-Parameters zwischen etwa 40 und 60 K kann zudem möglicherweise das in Kap. 4.4 vermutete Auftreten des Maximums im *Phonon Drag* in der Thermokraft bei unerwartet tiefen Temperaturen erklären. Dieser Beitrag verhält sich proportional zu der Größe $1/(1 + K\Gamma^2)$, wobei der Faktor K unter anderem von der Temperatur

abhängt [34]. Wächst nun Γ stark mit sinkender Temperatur, so verringert sich der erwartete Anstieg des *Phonon Drag* zum Maximum hin deutlich. Die Änderung von K im betrachteten Gebiet reduziert diesen Effekt lediglich um einen Faktor 2 bis 3 und ist zudem in der Beschreibung des *Phonon Drag* bereits enthalten. Durch diesen Einfluss des Grüneisen-Parameters wird der *Peak* zu tieferen Temperaturen verschoben.

Im supraleitenden Zustand reduziert sich die Kopplung an das Elektronensystem durch dessen allmähliche Kondensation zu Cooper-Paaren. Dadurch verringert sich auch die Wichtung dieser Mode, was zu einer schwächeren Temperaturabhängigkeit von Γ führt. Die deutliche Anstiegsänderung in $\Gamma(T)$ bei der Sprungtemperatur der Supraleitung kann nicht durch das Abklingen der Phononenmoden mit der Temperatur beschrieben werden. Eine Überprüfung des vermuteten Zusammenhangs zwischen dem experimentellen Befund und den Eigenschaften der Bor- E_{2g} -Mode wäre durch die Untersuchung einer Probe möglich, bei der durch geeignete teilweise Substitution des Magnesiums die supraleitende Übergangstemperatur verringert ist. Damit sollte sich auch die beobachtete Anstiegsänderung zu tieferen Temperaturen hin verschieben.

Das deutliche Absinken des Grüneisen-Parameters mit der Temperatur unterhalb von 15 K, insbesondere für $T \leq 8$ K, ist maßgeblich auf die auch in Ref. [115] beobachtete Anomalie der thermischen Ausdehnung unterhalb von 11 K zurückzuführen und korreliert nicht eindeutig mit den Parametern der Supraleitung. Allerdings gilt 13 K als die Temperatur, bei der das zweite Band im Zweibandmodell für sich allein genommen einen supraleitenden Phasenübergang hervorrufen würde [132]. Die negativen Werte von Γ für $T \leq 5$ K resultieren aus dem entsprechenden Verhalten des Ausdehnungskoeffizienten, das bereits im vorhergehenden Teilkapitel diskutiert wurde.

4.8 Zusammenstellung von Messergebnissen und Folgerungen

Der im elektrischen Widerstand ρ gemessene Übergang zur Supraleitung erfolgt für die isotrope und die heißtexturierte Probe bei 38.7 bzw. 38.6 K und damit im Literaturvergleich bei durchschnittlichen bis guten Werten. Diese Einschätzung trifft auch auf die Restwiderstandsverhältnisse von 5.4 bzw. 3.2 zu. Die geringe Übergangsbreite von 0.2 K beim isotropen Material gilt als Hinweis auf dessen gute Homogenität, während die Verformung zur Herstellung der Textur den Ladungstransport stark beeinflusst und diesen Parameter auf 1.5 K verschlechtert. Eine Bewertung der Probenqualität aufgrund einzelner Kriterien ist jedoch nicht möglich.

Eine Sättigung im Verlauf des elektrischen Widerstands tritt nicht auf; zwischen 620 und 860 K gilt $\rho(T) \sim T$. Dies weist auf einen bestimmenden Einfluss schwach gekoppelter Elektronen, welche zu einem begrenzten Teil der Fermi-Fläche gehören und nur einen unter-

geordneten Beitrag zur Supraleitung liefern, hin. Eine gute Beschreibung der Messwerte im Bereich zwischen ca. 50 und 200 K ist durch den Restwiderstand und einen $T^{2.4}$ -proportionalen Beitrag möglich. Dieser ist trotz variierenden Betrags für unterschiedliche Proben generell zu groß für einen aus der Elektron-Elektron-Wechselwirkung resultierenden T^2 -Anteil, so dass der zugrundeliegende Streumechanismus nicht eindeutig geklärt werden kann. Die verwendeten Anpassungen führen zu einer deutlich besseren Übereinstimmung mit den Messdaten als beispielsweise solche gemäß des Bloch-Grüneisen-Gesetzes.

In der Wärmeleitfähigkeit der isotropen Probe wird unterhalb von 7 K ein T^3 -Verhalten beobachtet, das auf eine überwiegende Streuung von Phononen an Korngrenzen hinweist. Aus den Messwerten lässt sich eine mittlere freie Weglänge von $1.4 \mu\text{m}$ berechnen, die in Übereinstimmung mit rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen als durchschnittliche Korngröße interpretiert werden kann. Bei der heißtexturierten Probe tritt zusätzlich im Bereich unterhalb von 10 K eine T^2 -Abhängigkeit auf, was sich als Beitrag der Streuung von Phononen an Elektronen verstehen lässt. Die Existenz ungepaarter Elektronen deutlich unterhalb der Sprungtemperatur kann durch ein Zweibandmodell erklärt werden. Im gemessenen Bereich zwischen 1.8 und 200 K wird kein lokales Maximum in der thermischen Leitfähigkeit beobachtet, was auf eine überwiegende Streuung von Phononen an Korngrenzen, Verunreinigungen und weiteren Gitterstörungen in Übereinstimmung mit den niedrigen Restwiderstandsverhältnissen hindeutet. Die Sprungtemperatur ist im Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit nicht erkennbar. Daraus und aus weiteren Studien ergibt sich ein weiterer Grund, die einfache BCS-Theorie für MgB_2 um mehrere beteiligte Bänder zu erweitern.

Die Werte der reduzierten Lorenz-Zahl der beiden untersuchten Proben und auch die von verschiedenen Arbeitsgruppen veröffentlichten $L(T)/L_0$ weichen stark voneinander ab. Ursache für niedrige reduzierte Lorenz-Zahlen sind insbesondere Streuprozesse von Elektronen an Phononen, wobei für derartige Proben ein Zusammenhang mit kleinen Restwiderständen und relativ hohen Restwiderstandsverhältnissen besteht. Mit wachsender Unordnung in der Kristallstruktur und somit höherem Restwiderstand steigt der Anteil des Phononensystems an der Wärmeleitung, was sich in hohen reduzierten Lorenz-Zahlen äußert. Generell tritt in Übereinstimmung mit theoretischen Modellen in $L(T)/L_0$ ein Minimum im Bereich zwischen 120 und 150 K auf.

Die Thermokraft S weist im normalleitenden Gebiet positive Werte auf. Der daraus abgeleitete löcherartige Charakter der Ladungsträger wird durch Veröffentlichungen zum Hall-Effekt bestätigt. Der lineare Verlauf von S im Bereich $40 \text{ K} \leq T \leq 160 \text{ K}$ mit einem Anstieg von ca. $dS/dT = 0.04 \mu\text{V}/\text{K}^2$ stimmt gut mit Literaturangaben überein, enthält aber einen nicht verschwindenden Beitrag für $T \rightarrow 0$ und kann somit nicht allein durch die Elektronendiffusion erklärt werden. Bei etwa 400 K wird an heißtexturiertem MgB_2 ein Maximum in $S(T)$ von ca. $7 \mu\text{V}/\text{K}$ beobachtet.

Bandstrukturechnungen auf Basis der Näherung der lokalen Dichte und unter der Annahme nicht energieabhängiger Relaxationszeiten ergeben für den Elektronendifusionsbeitrag zur Thermokraft $S_d(300\text{ K}) = 2.8\text{ }\mu\text{V K}^{-1} \times (1 + \lambda_{\text{el-ph}})$. Aus dem Vergleich mit dem gemessenen S ergibt sich für die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante $\lambda_{\text{el-ph}} \approx 2$. Dieser vergleichsweise große Wert und die Abnahme der Thermokraft mit steigender Temperatur oberhalb von 400 K deuten auf eine kompliziertere als die angenommene Bandstruktur hin. Etwa im Bereich $70\text{ K} \leq T \leq 200\text{ K}$ lassen sich die Messwerte gut mit dem linearen Elektronendifusionsterm und der Hochtemperaturnäherung des *Phonon-Drag*-Beitrags beschreiben. Dessen negatives Vorzeichen weist bei MgB_2 darauf hin, dass Umklapp-(U-)Prozesse in der Streuung der Elektronen überwiegen. Während die Stärke des *Phonon Drag* für unterschiedliche Proben stark variiert, ist der Beitrag der Elektronendifusion weitgehend probenunabhängig.

Im Temperaturverlauf der thermischen Ausdehnung können Unterschiede zwischen verschiedenen Proben vermutlich durch den Einfluss von Gitterstörungen und Stöchiometrieabweichungen erklärt werden. Der Ausdehnungskoeffizient nimmt oberhalb von 5 K positive Werte an. Im Gebiet zwischen 10 und 20 K tragen Elektronen und Phononen sowohl zur thermischen Ausdehnung als auch zur spezifischen Wärme mit gleicher Temperaturabhängigkeit und in vergleichbarem Anteil bei, was sich auch in einem konstanten Grüneisen-Parameter in diesem Bereich äußert. Bei der supraleitenden Übergangstemperatur tritt ein Sprung von $\Delta\alpha = -5 \times 10^{-8}\text{ K}^{-1}$ in sehr guter Übereinstimmung mit Literaturangaben auf. Mittels der Ehrenfest-Relation ergibt sich daraus für die Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur $dT_c/dp = -1.0 \pm 0.4\text{ K/GPa}$, was durch direkte Messungen dieser Größe bestätigt wird.

Eine Extrapolation des Grüneisen-Parameters zu Raumtemperatur lässt Werte von $\Gamma \approx 2$ als wahrscheinlich erscheinen. Zwischen etwa 15 und 50 K treten jedoch wesentlich höhere Γ auf, die sich möglicherweise mit der starken Anharmonizität der maßgeblichen Bor- E_{2g} -Mode begründen lassen. Die starke Änderung des Grüneisen-Parameters zwischen etwa 40 und 60 K kann eventuell auch das vermutete Auftreten des *Phonon Drag Peak* in der Thermokraft bei unerwartet tiefen Temperaturen und sein Fehlen im normalleitenden Bereich erklären. Die schwächere Temperaturabhängigkeit von Γ im supraleitenden Bereich könnte mit der allmählichen Kondensation der Elektronen zu Cooper-Paaren zusammenhängen, da die Bor- E_{2g} -Mode an das Elektronensystem ankoppelt.

Kapitel 5

Messungen an einkristallinen YNi₂B₂C- und HoNi₂B₂C-Proben

Aus Studien zu den Transporteigenschaften lassen sich unter anderem Aussagen über den Kopplungsmechanismus der Supraleitung gewinnen. Aufgrund der variierenden Eigenschaften zwischen unterschiedlich hergestellten Proben kommt der Anwendung mehrerer Untersuchungsmethoden an ein und den selben Kristallen besondere Bedeutung zu. An YNi₂B₂C- und HoNi₂B₂C-Proben konnten der spezifische elektrische Widerstand, die thermische Leitfähigkeit und die Thermokraft parallel und senkrecht zur *c*-Achse als Funktion der Temperatur gemessen werden. Diese Untersuchungen wurden durch die Züchtung von vergleichsweise großen Einkristallen [66] ermöglicht. Zu den Transporteigenschaften der Borkarbide sind einige Studien veröffentlicht, die sich jedoch entweder auf Messungen an polykristallinem Material, auf Untersuchungen innerhalb der *ab*-Ebene oder auf Aussagen zur Anisotropie einzelner Messgrößen beschränken. So existiert beispielsweise bisher nach Kenntnis des Autors keine Veröffentlichung zur Thermokraft parallel zur *c*-Achse. Die gleichzeitige Messung der Transporteigenschaften ermöglicht eine vergleichende Bewertung zur Anisotropie dieser Größen.

Weiterhin erfolgten Messungen des richtungsabhängigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Bisher gab es zu dieser Größe an den Seltenerd-Nickel-Borkarbid nur wenige Untersuchungen an polykristallinen Proben. In einigen Studien zu Einkristallen wurde über die relative Längenänderung als Funktion von Temperatur und externem Magnetfeld berichtet. Von besonderem Interesse ist die Temperatur- und Richtungsabhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten im Zusammenhang mit der magnetischen Ordnung in HoNi₂B₂C. Die Untersuchungen zur spezifischen Wärmekapazität fanden an polykristallinem Material statt. Für HoNi₂B₂C konnte zudem die Messung an einem Einkristall berücksichtigt werden, welche von einer anderen Arbeitsgruppe im Sonderforschungsbereich 463 durchgeführt wurde.

Neben den Auswirkungen der Supraleitung und im Falle von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ des Magnetismus spielten aber auch die vorhandenen Abweichungen der untersuchten Materialien von der Idealstruktur [66, 67] eine wichtige Rolle.

5.1 Spezifischer elektrischer Widerstand

$\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$

Der spezifische elektrische Widerstand ρ von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ wächst mit steigender Temperatur, wobei oberhalb von etwa 150 K ein linearer Zusammenhang beobachtet wird (s. Abb. 5.1). Die Messwerte parallel bzw. senkrecht zur kristallographischen c -Achse stimmen innerhalb des Geometriefehlers von 10 % überein. Zur besseren Vergleichbarkeit sind sie deshalb mittels eines Faktors derart korrigiert worden, dass die Werte bei Raumtemperatur zusammenfallen. In dieser Darstellung kann man keine Unterschiede zwischen den beiden Richtungen erkennen.

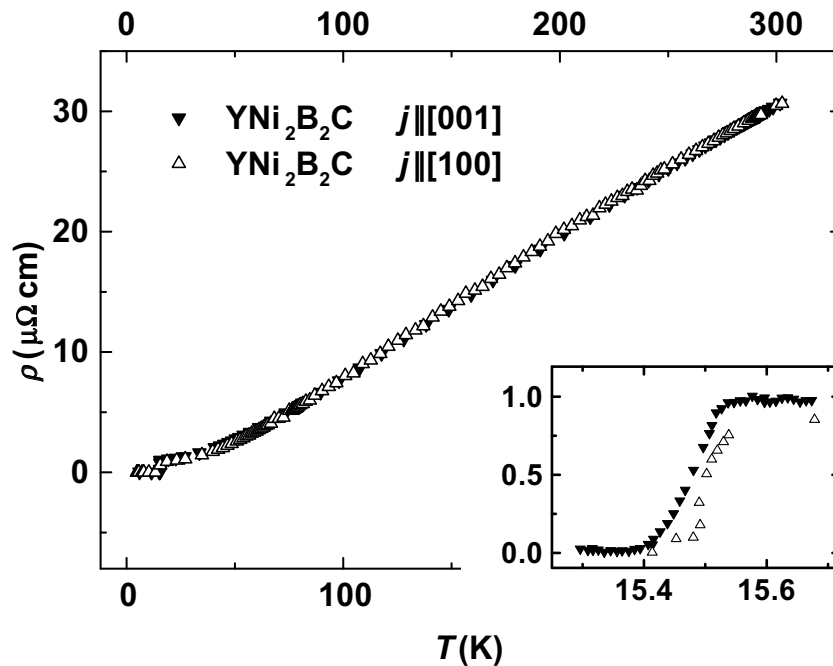


Abbildung 5.1: Spezifischer elektrischer Widerstand ρ von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ für Stromrichtungen parallel bzw. senkrecht zur kristallographischen c -Achse. Die Werte sind innerhalb der aus dem Geometriefehler resultierenden Messunsicherheit um 7% gegeneinander verschoben (s. Text). Die eingefügte Abbildung zeigt den Bereich nahe der supraleitenden Übergangstemperatur.

Bei der supraleitenden Übergangstemperatur von ca. 15.5 K fällt der Widerstand mit sinkender Temperatur innerhalb eines Intervalls von weniger als 0.1 K vom normalleitenden Wert auf Null. Dieser Sachverhalt ist in der inneren Abbildung von 5.1 gezeigt. Der Übergang erfolgt sehr scharf im Vergleich zu veröffentlichten Werten [11, 133], was auf eine gute Homogenität des Kristalls schließen lässt. Der dargestellte Temperaturbereich umfasst lediglich 0.4 K. Die geringfügige Differenz der Übergangstemperaturen liegt innerhalb der Fehlergrenzen. Eine Sprungtemperatur von 15.5 K wurde auch an einem weiteren Teilstück des untersuchten Einkristalls gemessen [68]. Allerdings tritt bei den verschiedenen, aus einem Kristall herausgeschnittenen Proben eine Variation des Gehalts einzelner Elemente und damit auch der Übergangstemperatur auf (vgl. Kap. 3.4.4).

Die schwache Anisotropie in $\rho(T)$ der Seltenerd-Nickel-Borkarbide trotz ihres schichtartigen Aufbaus kann erst durch eine detaillierte Analyse der einzelnen Teile der Fermi-Fläche verstanden werden. Beispielsweise zeigt auch Er_2PdSi_3 trotz einer stark richtungsabhängigen Suszeptibilität und Magnetisierung ebenfalls nur geringe Unterschiede im elektrischen Widerstand [134].

Der Restwiderstand der beiden Proben lässt sich ermitteln, indem die Messwerte des spezifischen elektrischen Widerstands im normalleitenden Zustand durch Polynome dritten Grades angepasst und zu tiefen Temperaturen fortgesetzt werden. Dieser für $T \rightarrow 0$ verbleibende Betrag ρ_0 ist in Abb. 5.2 abgezogen. Lediglich für $T < 30$ K erkennt man in dieser Darstellung noch geringe Unterschiede zwischen den beiden Richtungen.

Wie der lineare Verlauf in der doppelt-logarithmischen Darstellung von Abb. 5.2 verdeutlicht, gehorcht der spezifische elektrische Widerstand nach Subtraktion des Restwiderstands in einem Bereich zwischen etwa 20 und 70 K einem Potenzgesetz. Die Messwerte lassen sich entsprechend $\rho(T) = \rho_0 + AT^n$ (Gl. (2.6)) in den Bereichen $22 \text{ K} \leq T \leq 63 \text{ K}$ bzw. $22 \text{ K} \leq T \leq 82 \text{ K}$ beschreiben. Die Anpassparameter sind in Tab. 5.1 zusammengestellt. Der relative Fehler von n beträgt weniger als ein Prozent, da dieser Parameter nicht durch den Geometriefehler beeinflusst wird.

Probe	ρ_0 ($\mu\Omega \text{ cm}$)	A ($10^{-4} \mu\Omega \text{ cm/K}^n$)	n	T_1 (K)	T_2 (K)	RRR	T_c (K)
$\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $j \parallel c$	0.85	3.04	2.23	22	63	36	15.47
$\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $j \parallel a$	0.70	2.63	2.25	22	82	44	15.50
$\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$	2.80	6.41	2.19	20	55	15	7.77

Tabelle 5.1: Ermittelte Anpassparameter ρ_0 , A und n entsprechend Gl. (2.6), Gültigkeitsbereich $T_1 \leq T \leq T_2$ dieser Beschreibung, Restwiderstandsverhältnis RRR und Übergangstemperatur der Supraleitung T_c für die einkristallinen $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ - und $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben.

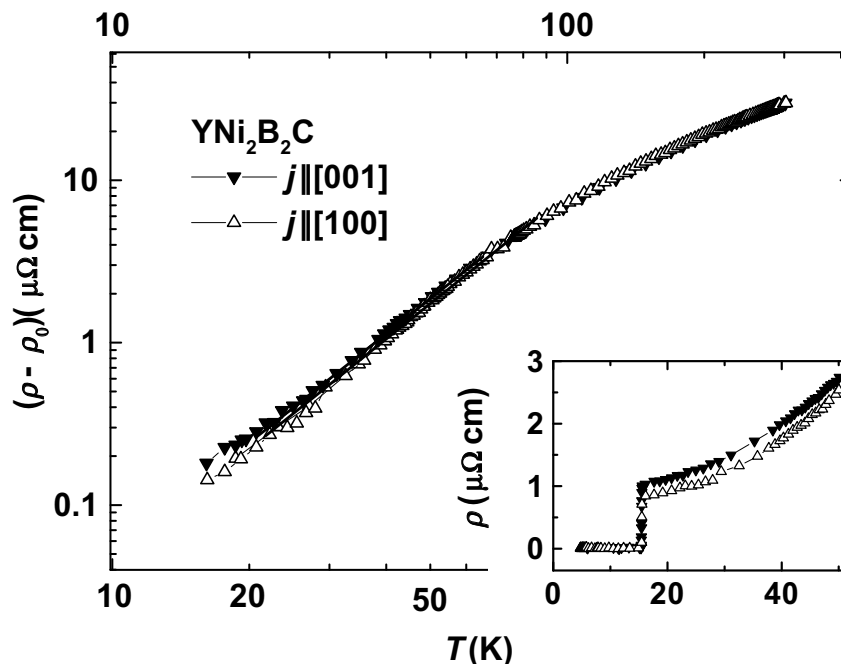


Abbildung 5.2: Spezifischer elektrischer Widerstand ρ von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, reduziert um den Restwiderstand ρ_0 , für Stromrichtungen parallel bzw. senkrecht zur kristallographischen c -Achse in doppelt-logarithmischer Darstellung. Die durchgezogenen Linien repräsentieren Anpassungen entsprechend Gl. (2.6) in den Bereichen $22 \text{ K} \leq T \leq 63 \text{ K}$ bzw. $22 \text{ K} \leq T \leq 82 \text{ K}$. Die eingefügte Abbildung zeigt den gesamten spezifischen Widerstand unterhalb von 50 K in linearen Koordinaten (Korrektur der Widerstandswerte generell wie in Abb. 5.1).

Ein derartiger Widerstandsverlauf mit etwa $(\rho - \rho_0) \sim T^{2.2}$ wurde an einkristallinen $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben mit $j \parallel a$ von K.D.D. Rathnayaka und Mitarbeitern [11] beobachtet und ausführlich diskutiert. Auch Messungen an gezielt verunreinigten polykristallinen Proben [35, 135] bestätigen ein solches Verhalten. Da eine vergleichbare Temperaturabhängigkeit von ρ auch für MgB_2 [71] gefunden wurde, sind die wichtigsten Punkte dieser Diskussion bereits in Kap. 4.1 wiedergegeben. Die Ursache für die charakteristische Abweichung vom Bloch-Grüneisen-Gesetz kann derzeit nicht eindeutig angegeben werden. Der Parameter A ist zwar im Vergleich zu Ref. [11] um etwa einen Faktor 3 kleiner, aber immer noch ca. zwei Größenordnungen höher als der für Elektron-Elektron-Wechselwirkung zu erwartende Wert. Offenbar weichen die Werte von A für unterschiedlich hergestellte Proben der Borkarbide ebenso wie für MgB_2 und für bestimmte organische Supraleiter [87] stark voneinander ab. In Ref. [136] wurde im Gegensatz zu den anderen Studien eine Übereinstimmung der experimentellen Beobachtungen an einem Einkristall mit dem Bloch-Grüneisen-Gesetz gefunden.

Die innere Abbildung von 5.2 zeigt nochmals den spezifischen elektrischen Widerstand unterhalb von 50 K in linearen Koordinaten, wobei weiterhin wie oben beschrieben die Raumtemperaturwerte zusammenfallen. Man erkennt oberhalb von T_c eine geringe, aber signifikante Abweichung zwischen beiden Messreihen. Die Widerstandswerte sind für $j \parallel c$ etwas größer als bei einem Strom j parallel zur a -Achse. I.R. Fisher und Mitarbeiter [10] beobachteten keine derartigen Unterschiede an $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, sehr wohl aber bei $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$, wobei allerdings die geringeren Widerstandswerte für $j \parallel c$ gemessen wurden. Die starke Variation der Widerstandswerte unterschiedlicher polykristalliner Proben [35] und Einkristalle (s. auch Ref. [11]) kann nicht allein durch unterschiedliche Restwiderstände erklärt werden. Gemäß der theoretischen Beschreibung des spezifischen elektrischen Widerstands (Gl. (2.2)) ist daraus zu schließen, dass die elektronische Zustandsdichte an der Fermi-Kante $N(0)$ oder die mittlere freie Weglänge der Elektronen l stark von geringen Verunreinigungen bzw. Stöchiometrieabweichungen abhängt.

Aus den Beträgen von ρ_0 für die beiden Richtungen resultieren zwei Werte des Restwiderstandsverhältnisses RRR . Dieses wird aus dem Widerstandswert bei Raumtemperatur und dem für $T \rightarrow 0$ ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.1 angegeben. Mit $RRR \approx 40$ liegen sie um etwa einen Faktor 3 über den meisten bisher für Einkristalle berichteten Verhältnissen [10, 11]. Ein vergleichbarer Wert wurde lediglich von K. Izawa und Mitarbeitern [137] beobachtet. Damit wird erneut die gute Homogenität und Reinheit der verwendeten Proben bestätigt.

$\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$

In Abb. 5.3 ist der spezifische elektrische Widerstand von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristallen für drei unterschiedliche Stromrichtungen dargestellt. Die Korrektur des Geometriefehlers erfolgt nach dem gleichen Verfahren wie bei $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Der Bereich unterhalb von 50 K wird in der eingefügten Abbildung vergrößert gezeigt.

Im normalleitenden Zustand ist keinerlei Anisotropie im elektrischen Widerstand feststellbar. Die von I.R. Fisher und Mitarbeitern [10] beobachtete geringe Abweichung der Werte für $j \parallel a$ von denen für $j \parallel c$ stellt möglicherweise keine intrinsische Eigenschaft von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ dar, da derartige Unterschiede zwischen den kristallographischen Richtungen im Verhalten von ρ bei einigen Borkarbidn nicht systematisch und reproduzierbar auftreten. Vermutlich haben bereits sehr geringe Störungen der idealen Gitterstruktur einen deutlichen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit.

Im Temperaturbereich $20 \text{ K} \leq T \leq 55 \text{ K}$ lässt sich der Widerstand mit der Beziehung $\rho(T) = \rho_0 + AT^m$ (Gl. (2.6)) beschreiben. Die Anpassparameter sind in Tab. 5.1 angegeben. Es gilt wie für $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ in guter Näherung $(\rho - \rho_0) \sim T^{2.2}$. Der Restwiderstand beträgt $2.8 \mu\Omega \text{ cm}$ und liegt etwas unterhalb von bisher veröffentlichten Werten [8, 10]. Für das

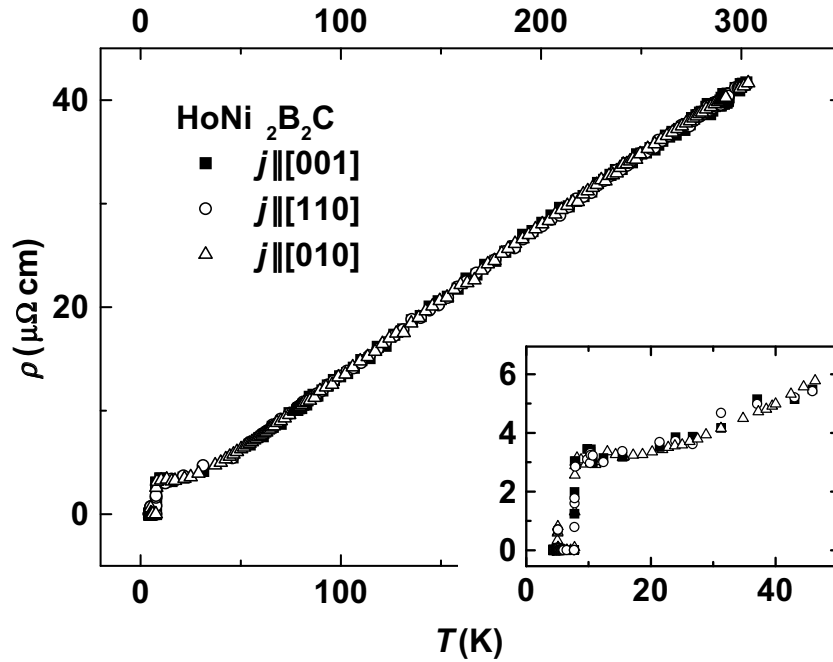


Abbildung 5.3: Spezifischer elektrischer Widerstand ρ von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ für Stromrichtungen parallel zu unterschiedlichen kristallographischen Achsen. Die Werte sind innerhalb der aus dem Geometriefehler resultierenden Messunsicherheit um maximal 8% gegeneinander verschoben (vgl. Erläuterung bei $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$).

Restwiderstandsverhältnis ergibt sich $RRR \approx 15$, während für $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ $RRR \approx 40$ gefunden wurde. Dieser Unterschied kann neben der variierenden Reinheit der Seltenen Erden auch durch den Einfluss magnetischer Fluktuationen und dem damit verbundenen zusätzlichen Beitrag zum Widerstand bei tiefen Temperaturen für $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ begründet werden. Die Bereiche in der Nähe des antiferromagnetischen und des supraleitenden Phasenübergangs sind in Abb. 5.4 vergrößert dargestellt.

Die supraleitende Übergangstemperatur von 7.77 K stellt einen vergleichsweise durchschnittlichen Wert dar [8, 10, 138]. Es besteht ein sehr empfindlicher Zusammenhang zwischen dem Bor-/ Kohlenstoffgehalt und T_c [29]; mit zunehmenden Stöchiometrieabweichungen sinkt die Übergangstemperatur schnell ab. Möglicherweise liegt bei dem untersuchten $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristall ein geringes Bor- oder Kohlenstoffdefizit vor. Die geringfügigen Differenzen zwischen den drei gemessenen Proben liegen im Rahmen der Messgenauigkeit, können aber auch auf strukturelle Unterschiede der einzelnen Kristalle hinweisen [67]. Die Übergangsbreite ist mit einem Wert von weniger als 0.1 K außerordentlich gering. Dies weist auf eine sehr gute Homogenität der Proben hin.

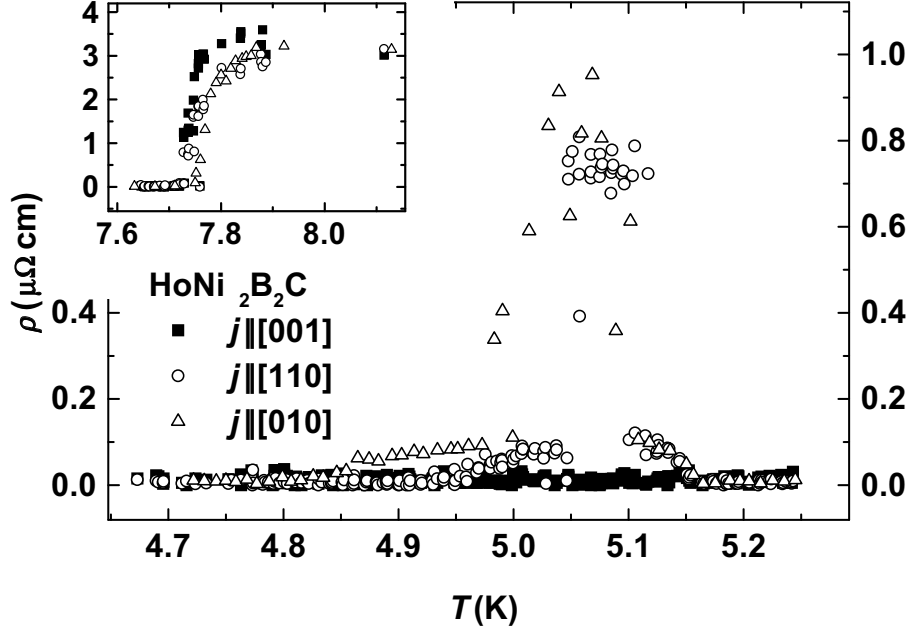


Abbildung 5.4: Spezifischer elektrischer Widerstand ρ von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ für Stromrichtungen parallel zu unterschiedlichen kristallographischen Achsen im Bereich der antiferromagnetischen Ordnungstemperatur. Die eingefügte Abbildung zeigt den Bereich nahe der supraleitenden Übergangstemperatur.

Der antiferromagnetische Phasenübergang manifestiert sich im spezifischen elektrischen Widerstand durch das Zusammenbrechen der Supraleitung nur innerhalb der ab -Ebene. Da sich die magnetischen Momente hauptsächlich parallel zu $[110]$ ordnen, ist offenbar die Störung des Ladungstransports für $j \parallel c$ geringer. Auch wenn Abweichungen in der Charakteristik der verwendeten Proben nicht ausgeschlossen werden können, handelt es sich möglicherweise um eine starke Anisotropie in diesem Bereich, die wahrscheinlich direkt mit der magnetischen Ordnung zusammenhängt. Für sichere Aussagen dazu wären sehr genaue Messungen an ein und derselben Probe in verschiedenen Richtungen erforderlich. Eine Auswertung von Literaturangaben in diesem Gebiet ist nicht möglich, da beispielsweise in Ref. [10] lediglich die Messdaten innerhalb der ab -Ebene im interessierenden Temperaturbereich in auswertbarer Auflösung dargestellt sind. Der Wert von ρ in dieser Arbeit beträgt für die *in-plane*-Messungen im Maximum bei 5.1 K etwa ein Drittel des Restwiderstands.

Zu diesem *reentrant*-Verhalten von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ gibt es in der Literatur recht unterschiedliche Angaben. Während in Ref. [138] kein derartiger Effekt im Nullfeld gefunden und in Ref. [10] über ein qualitativ mit den hier beobachteten Werten vergleichbares Verhalten berichtet wurde, konnte in Ref. [8] sogar ein großer Temperaturbereich mit nicht verschwin-

dendem Widerstand beobachtet werden, wobei der Betrag des Restwiderstands erreicht wird. Das Auftreten und die Stärke des *reentrant*-Effekts korrelieren stark mit dem Wert der supra-leitenden Übergangstemperatur [29].

Ergebnisse von Neutronenstreu-Experimenten [13, 65] zeigen, dass im Bereich der magnetischen Phasenübergänge drei unterschiedliche Ordnungen existieren (vgl. Kap. 3.4.3). Dabei dominiert die c -Achsen-modulierte τ_1 -Struktur. Die beiden inkommensurablen Strukturen sollten das *reentrant*-Verhalten in wesentlich geringerem Maße beeinflussen. Der nicht verschwindende Widerstand ist auf den Temperaturbereich $4.85 \text{ K} \leq T \leq 5.15 \text{ K}$ beschränkt. Die beobachtete Unterteilung dieses schmalen Gebietes in Regionen mit niedrigeren und höheren Werten von ρ ist vermutlich mit Änderungen in der magnetischen Struktur verbunden. Die geringen Unterschiede in den Charakteristika der beiden Proben mit nicht verschwindendem Widerstand dürften vor allem auf strukturelle Differenzen der Kristalle zurückzuführen sein.

5.2 Thermische Leitfähigkeit

$\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$

Die thermische Leitfähigkeit λ von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ist in Abb. 5.5 doppelt-logarithmisch dargestellt. Die relative Messunsicherheit wird wiederum maßgeblich durch den Geometriefehler von 10 % bestimmt. Die Maximalwerte von λ bei einer Temperatur von ca. 25 K werden in der inneren Abbildung in linearem Maßstab noch stärker betont.

Die Messwerte der Wärmeleitfähigkeit befinden sich in weiten Bereichen in guter Übereinstimmung mit veröffentlichten Messungen an Einkristallen [8, 137], bei einem Wärmestrom j_Q parallel zur a -Richtung wurde von M. Sera und Mitarbeitern [8] jedoch kein Maximum beobachtet. Möglicherweise haben dort stärkere Störungen der Kristallstruktur, die sich im höheren Restwiderstand äußern, einen größeren Einfluss. Ein ähnliches Verhalten tritt bei polykristallinen $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben mit unterschiedlich hohem Anteil an Fremdphasen auf [35].

Beim Eintreten der Supraleitung kommt es zu einem schnelleren Absinken der thermischen Leitfähigkeit, was sich in einer Anstiegsänderung in $\lambda(T)$ bei T_c äußert. Vergleichbare Ergebnisse von Wärmeleitungsmessungen an einigen Seltenerd-Nickel-Borcarbiden wurden von mehreren Autoren berichtet [8, 137, 140], während von B.D. Hennings und Mitarbeitern [139] keine derartige Anomalie beobachtet wurde. Da der teilweise Wegfall der Elektronen - und damit eines Trägers des Wärmestroms - aufgrund ihrer Kondensation zu Cooper-Paaren dadurch kompensiert wird, dass auch keine Streuung von Phononen mehr an ihnen stattfindet, ist die Stärke dieses Abknickens durch die Realstruktur des Kristalls bestimmt. Verschiedene Arten von Verunreinigungen, Zwischengitteratomen und dergleichen wirken sich sehr unterschiedlich aus.

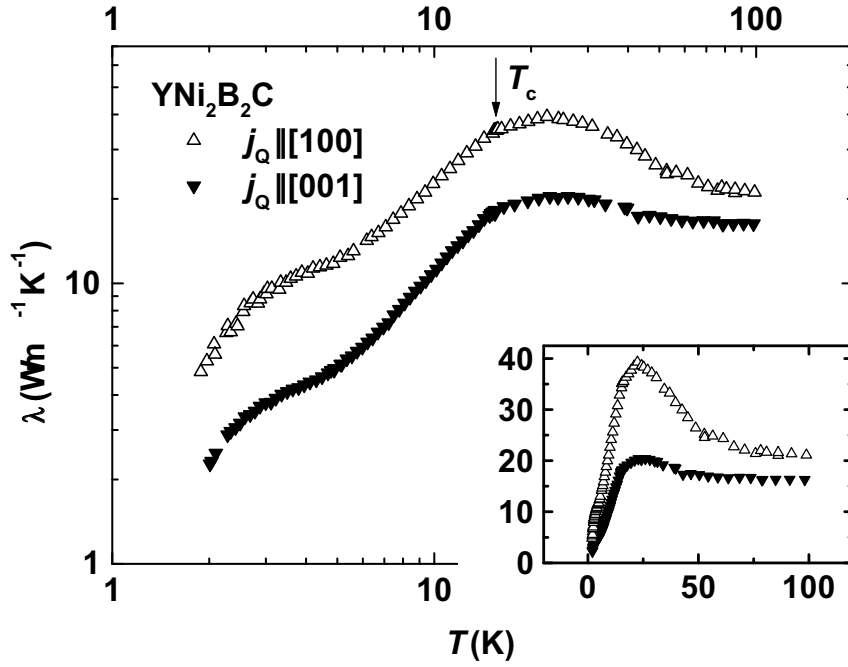


Abbildung 5.5: Thermische Leitfähigkeit λ von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ für Wärmestromrichtungen parallel bzw. senkrecht zur kristallographischen c -Achse in doppelt-logarithmischer Darstellung. In der eingefügten Abbildung sind diese Daten in linearen Koordinaten dargestellt.

Noch widersprüchlicher sind die Angaben zur Existenz eines weiteren Maximums in λ unterhalb von T_c . Dieses sollte dann auftreten, wenn der Wegfall der Elektronen als Streuzentren gegenüber ihrer Bedeutung als Träger des Wärmestroms dominiert. Ein genereller Zusammenhang zwischen diesem Effekt und der Probenqualität kann nicht angenommen werden [100], wie bereits in Kap. 4 diskutiert wurde. Ein klares Maximum wurde bei polykristallinen $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ - und $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben gefunden [139, 140]. An manchen $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristallen beobachtete man ein kontinuierliches Absinken der thermischen Leitfähigkeit mit der Temperatur [137]. Bei anderen Proben manifestierte sich ein derartiges Maximum im Ansatz als „Schulter“ bei etwa 4 K [8]. Dieses Verhalten zeigt sich auch bei den Messungen in der vorliegenden Arbeit.

Aufgrund dieser Tatsache ist keine Extrapolation der Wärmeleitfähigkeitswerte im Messbereich $T \geq 2 \text{ K}$ zu tieferen Temperaturen hin möglich. An polykristallinem $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ wurde von E. Boaknin und Mitarbeitern [141] unterhalb von 300 mK ein Zusammenhang $\lambda \sim T^3$ beobachtet, was als Dominanz des Phononensystems zu verstehen ist. Dem gegenüber steht ein Bericht von K. Izawa und Mitarbeitern [137], wonach sich die thermische Leitfähigkeit von einkristallinem $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ bei einem Wärmestrom parallel zur c -Achse eher proportional

zu T^2 verhält. Eine derartige Abhängigkeit wird beispielsweise auch bei dem Supraleiter NbTi gefunden [142].

Die Anisotropie von λ erscheint überraschend groß, wenn man die weitgehende Übereinstimmung von richtungsabhängigen Messungen der elektrischen Leitfähigkeit berücksichtigt. Sie resultiert demnach überwiegend aus den Eigenschaften des Phononensystems. Die Werte von λ innerhalb der ab -Ebene liegen fast im gesamten Bereich $2\text{ K} \leq T \leq 100\text{ K}$ um ca. einen Faktor 2 über denen für $j_Q \parallel c$. Ein qualitativ ähnliches Verhalten wurde von M. Sera und Mitarbeitern [8] gefunden.

K. Izawa und Mitarbeiter [137] konnten in der c -Achsen-Wärmeleitung bei 0.43 K und einem Magnetfeld von 1 T bei Rotation der Probe um die c -Achse scharfe Minima in [100]- und [010]-Richtung nachweisen, deren Ausprägung bei einer zusätzlichen Verkipfung in die ab -Ebene mit größeren Abweichungen von der c -Achse rasch an Intensität verliert. Auf Grundlage eines Modells, das die Andreev-Reflexion der angeregten Quasiteilchen an den Fluss-Schläuchen berücksichtigt [143], schlossen sie aus diesem Sachverhalt auf ein punktartiges Verschwinden der Energielücke entlang [100] und [010]. Allerdings ist im Rahmen des Zweibandmodells zu beachten, dass bei einer derartigen Messung nur eines der beiden Bänder stark zum Ergebnis beiträgt. Die Elektronen mit kleinen Werten der Fermi-Geschwindigkeit spielen im Transport eine untergeordnete Rolle [144]. Eine hoch anisotrope s -Wellen-Supraleitung als Erklärung für die Unterschiede in λ wurde für ein System abgeleitet, in dem eine starke Elektron-Phonon-Kopplung mit moderaten antiferromagnetischen Fluktuationen koexistiert [145]. Neuere Untersuchungen zum de Haas-van Alphen-Effekt [146] geben keinen Hinweis auf ein Verschwinden der Energielücke, schließen aber eine anisotrope Wellenfunktion nicht aus. Auch die Ergebnisse einer Studie mittels Punktkontakt-Spektroskopie [147] deuten eher auf den Einfluss mehrerer Energiebänder oder eine mögliche Anisotropie der Energielücke hin als auf deren punktartiges Verschwinden.

$\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$

Die thermische Leitfähigkeit von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ist in ihrem Betrag und Verlauf - abgesehen von dem lokalen Maximum in λ bei der antiferromagnetischen Ordnungstemperatur - vergleichbar mit der von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (s. Abb. 5.6). Das gilt beispielsweise für die geringfügige Anstiegsänderung bei der supraleitenden Übergangstemperatur und für das Verhalten unterhalb von 3 K. Das Fehlen eines Maximums bei ca. 50 K für $j_Q \parallel [110]$ sollte mit stärkeren Störungen der Kristallstruktur erklärbar sein und wurde auch an einigen $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben beobachtet [8,35]. Für beide Verbindungen liegt die thermische Leitfähigkeit bei der *in-plane*-Messung im größten Teil des betrachteten Temperaturbereichs etwa doppelt so hoch wie bei einem Wärmestrom parallel zur c -Achse.

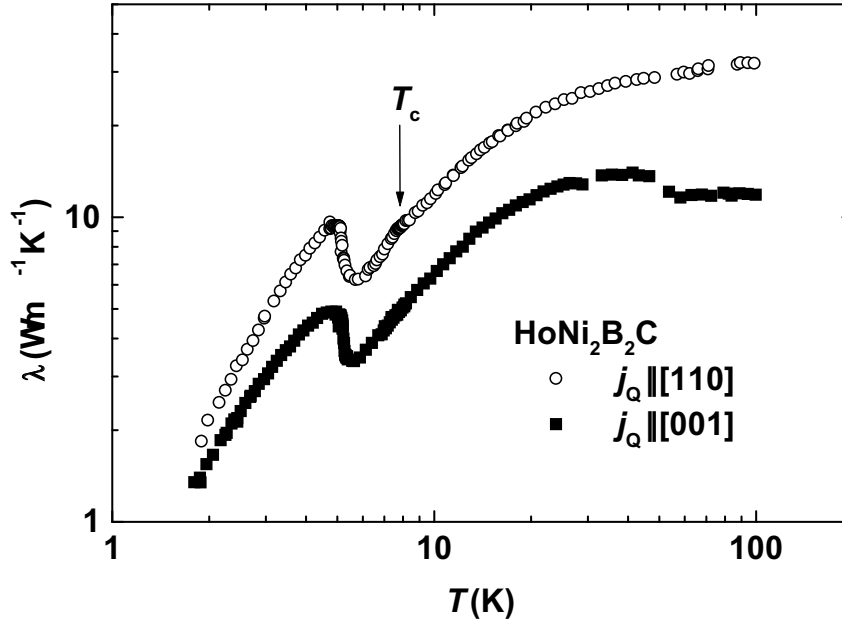


Abbildung 5.6: Thermische Leitfähigkeit λ von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ für Wärmestromrichtungen parallel bzw. senkrecht zur kristallographischen c -Achse in doppelt-logarithmischer Darstellung.

Im Unterschied zu der Y-Verbindung tritt ein deutlicher *Peak* im supraleitenden Zustand bei etwa 5.1 K auf. M. Sera und Mitarbeiter [8] fanden für $j_Q \parallel a$ ein deutlich schwächeres Maximum. Da deren Absolutwerte von λ kleiner sind, die supraleitende Übergangstemperatur niedriger liegt und ein sehr breiter *reentrant*-Effekt im elektrischen Widerstand auftritt, kann vermutet werden, dass die Homogenität dieser Probe schlechter ist. Insbesondere der Eintritt der magnetischen Ordnung dürfte somit über ein größeres Temperaturintervall verschmiert sein. Der bereits diskutierte Einfluss der allmählichen Kondensation der Elektronen zu Cooper-Paaren wird überlagert durch die Ausrichtung der magnetischen Momente und die resultierenden Änderungen in der Streuung der Träger des Wärmestroms.

Bemerkenswert ist, dass für beide gemessene Richtungen jeweils eine Steigerung der Wärmeleitfähigkeit um 40 % gegenüber dem Minimum bei ca. 5.4 K stattfindet. Unterschiede im qualitativen Verhalten der thermischen Leitfähigkeit in verschiedenen kristallographischen Richtungen im Bereich der magnetischen Ordnungstemperaturen lassen sich nicht feststellen. Der in Ref. [33] beschriebene Effekt einer möglichen zusätzlichen Anstiegsänderung in $\lambda(T)$ im Zusammenhang mit inkommensurablen Ordnungsprozessen kann mit den in der vorliegenden Arbeit gemessenen Werten nicht bestätigt werden.

5.3 Lorenz-Zahl

$\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$

Aus den gemessenen Werten des spezifischen elektrischen Widerstands ρ und der thermischen Leitfähigkeit λ kann mit Hilfe von Gl. (2.12) die reduzierte Lorenz-Zahl L/L_0 berechnet werden, wobei $L_0 = 2.44 \times 10^{-8} \text{ W } \Omega/\text{K}^2$ gilt. Da eine eindeutige Separation der einzelnen Anteile zur Wärmeleitung nicht möglich ist, wird jeweils der gesamte Beitrag in der Rechnung verwendet. In Abb. 5.7 ist die richtungsabhängige reduzierte Lorenz-Zahl von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ dargestellt. Da der Geometriefehler von 10 % in beide Messgrößen eingeht, ohne dass sich sein Einfluss durch die Rechnung wesentlich verringert, sind die Ergebnisse mit einer Ungenauigkeit von ca. 20 % behaftet. Diese ist jedoch deutlich kleiner, wenn der Fehler des Verhältnisses von Messwerten einer Probe bei verschiedenen Temperaturen zueinander betrachtet wird.

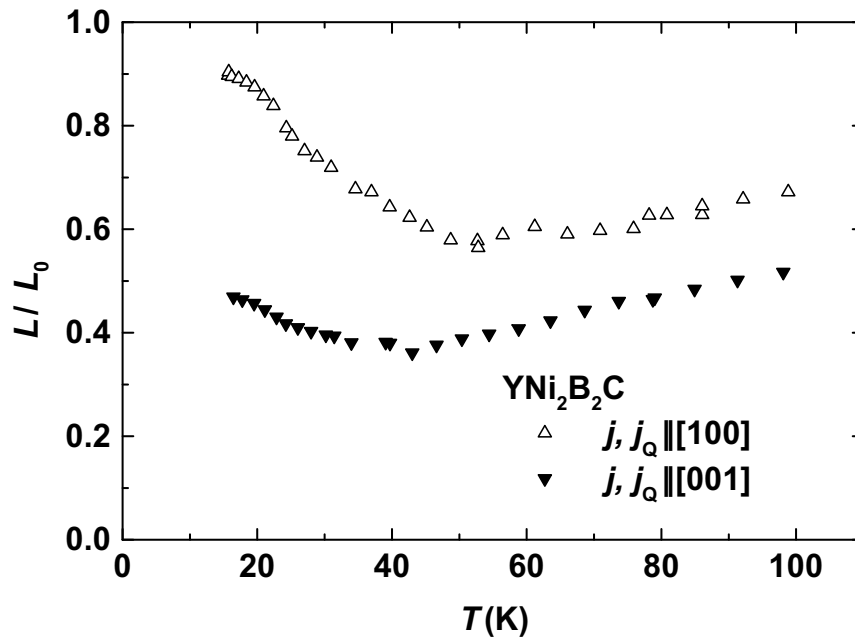


Abbildung 5.7: Reduzierte Lorenz-Zahl von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ für Strom- und Wärmestromrichtungen (j bzw. j_Q) parallel sowie senkrecht zur c -Achse.

Die Werte von L/L_0 liegen deutlich unter 1 und weisen damit auf unterschiedliche Streumechanismen in ρ und λ hin. Lediglich bei einer Strom- und Wärmestromrichtung innerhalb der ab -Ebene liegt die reduzierte Lorenz-Zahl zwischen T_c und 25 K im Bereich von 0.9 bis 0.8. In diesem Gebiet wird ρ vom Restwiderstand bestimmt. Sonst jedoch werden signifikant

kleinere Werte von L/L_0 beobachtet, was als Hinweis auf eine Dominanz der Streuung von Elektronen an Phononen in der elektronischen Wärmeleitung λ_e gilt [8, 140].

Für eine Strom- und Wärmestromrichtung $j, j_Q \parallel c$ ist die reduzierte Lorenz-Zahl deutlich kleiner als im Fall $j, j_Q \parallel a$. Diese Anisotropie resultiert maßgeblich aus dem unterschiedlichen Verhalten von λ . Eine etwas geringere Differenz zwischen den Lorenz-Zahlen der beiden kristallographischen Richtungen wurde von M. Sera und Mitarbeitern [8] gefunden. Zudem ergaben sich in der genannten Arbeit fast im gesamten Bereich zwischen T_c und 100 K bei der *in-plane*-Messung $L/L_0 > 1$. Andererseits zeigten Messungen von E. Boaknin und Mitarbeitern an $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ für $j, j_Q \parallel a$ [140] einen ähnlichen Verlauf $L/L_0(T)$ wie in Abb. 5.7. Zudem stimmt die Ausprägung des Minimums bei ca. 40 K dort besser mit dem in der vorliegenden Arbeit gemessenen Verhalten überein. Wie bereits in der genannten Veröffentlichung vermutet wurde, führt offenbar ein geringerer Restwiderstand nicht nur zu einer deutlicheren Ausbildung dieses Merkmals, sondern auch generell zu kleineren Werten der reduzierten Lorenz-Zahl. Somit sollte die Streuung an Phononen in λ_e mit zunehmender Reinheit der Probe - insbesondere in c -Richtung - eine immer größere Rolle spielen.

$\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$

$\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ weist in L/L_0 eine noch stärkere Anisotropie auf (s. Abb. 5.8). Sie resultiert wiederum aus den stark unterschiedlichen Werten von λ für die beiden kristallographischen Richtungen. Insbesondere für $j, j_Q \parallel [110]$ erhält man reduzierte Lorenz-Zahlen, die signifikant über 1 und somit auch über den entsprechenden Werten von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ liegen. Der Restwiderstand der $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben liegt um etwa einen Faktor 3 bis 4 unter dem an $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ gemessenen (s. Tab. 5.1). Das bestätigt erneut den Zusammenhang zwischen ρ_0 und L/L_0 , womit auch diese Größe stark von der Güte des Kristalls abhängt. Für die Ho-Verbindung ist dabei jedoch der Einfluss magnetischer Fluktuationen auf den Restwiderstand zu beachten.

Auch das Minimum bei ca. 60 K ist erwartungsgemäß weniger deutlich ausgeprägt. Zusätzlich tritt bei 20 K ein Maximum in der reduzierten Lorenz-Zahl auf, das wahrscheinlich im Zusammenhang mit dem antiferromagnetischen Phasenübergang bei ca. 5 K steht. Die in der spezifischen Wärme und in der thermischen Ausdehnung sichtbaren Auswirkungen der magnetischen Ordnung auf das Kristallgitter in diesem Temperaturbereich verursachen möglicherweise bei Annäherung an die Ordnungstemperatur ein erneutes Absinken von L/L_0 . Ursache dafür könnte eine Zunahme der Streuung in λ_e durch zusätzliche Streuprozesse aufgrund magnetischer Fluktuationen sein. Bei einer Strom- und Wärmestromrichtung innerhalb der ab -Ebene spielt außerdem der Beitrag der Phononen zur Wärmeleitung eine entscheidende Rolle, was an den großen Werten der reduzierten Lorenz-Zahl sichtbar wird. Somit beobachtet man selbst im Restwiderstandsgebiet unterhalb von 40 K nur eine geringe Veränderung zu $L/L_0 = 1$ hin.

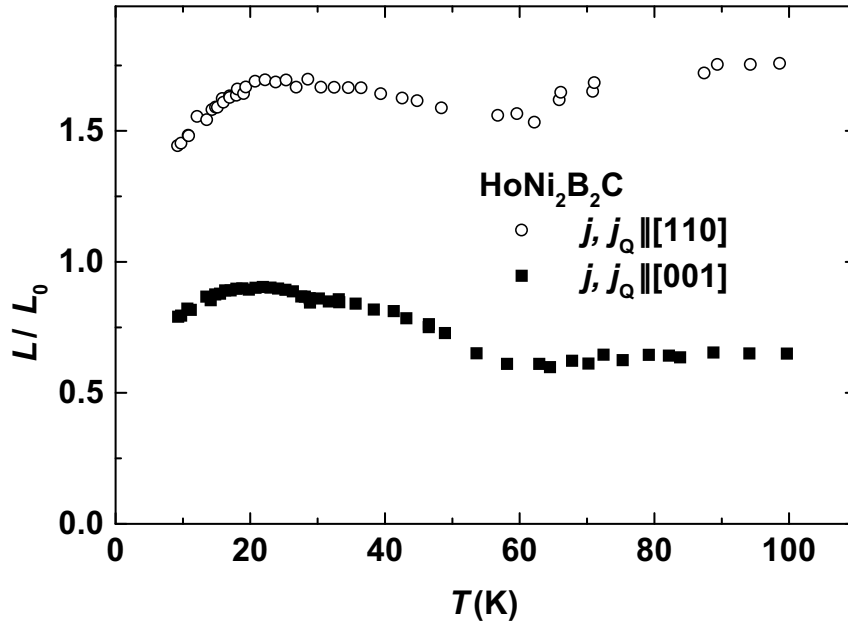


Abbildung 5.8: Reduzierte Lorenz-Zahl von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ für Strom- und Wärmestromrichtungen (j bzw. j_Q) parallel sowie senkrecht zur c -Achse.

5.4 Thermokraft

$\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$

Die in Abb. 5.9 gezeigte Thermokraft S von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ weist im gesamten Bereich zwischen supraleitender Übergangstemperatur und Raumtemperatur negative Werte auf. Daraus lässt sich auf den elektronischen Charakter der Ladungsträger schließen, auch wenn dieser Zusammenhang für einige Materialien nicht gilt. So ist beispielsweise die Thermokraft der Edelmetalle deutlich größer als Null, obwohl dort aus Messungen des Hall-Effekts ein elektronenartiger Charakter bestimmt wurde [34]. Bei den Borkarbidn stimmt die Beobachtung negativer Thermokraftwerte mit den Ergebnissen von Studien zum Hall-Effekt [12, 148] überein. Bei T_c fällt der Absolutbetrag von S für $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ von knapp $3 \mu\text{V/K}$ auf Null (s. innere Abbildung).

Die Breite des supraleitenden Übergangs beträgt etwa 0.2 K. Der etwas größere Wert im Vergleich zum elektrischen Widerstand entsteht durch die Erzeugung eines Temperaturgradienten entlang der Probe, wodurch bei jedem Messwert über ein gewisses Temperaturintervall gemittelt wird. Die Übereinstimmung der Sprungtemperaturen aus Thermokraft S und Widerstand ρ ist ausgezeichnet.

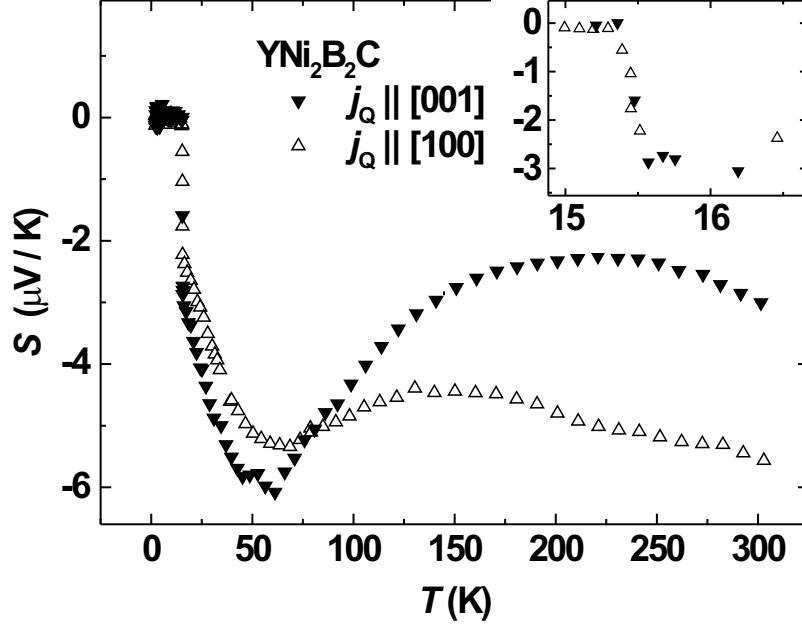


Abbildung 5.9: Thermokraft S von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ für Wärmestromrichtungen parallel bzw. senkrecht zur kristallographischen c -Achse. Die eingefügte Abbildung zeigt den Bereich nahe der supraleitenden Übergangstemperatur.

Bei etwa 60 bis 70 K wird im Betrag von S ein Maximum beobachtet. Dieses ist für $j_Q \parallel c$ wesentlich stärker ausgeprägt als bei einem Wärmestrom in der ab -Ebene. Es repräsentiert den *Phonon Drag Peak*. Dieser wurde auch an verschiedenen polykristallinen Proben beobachtet [12, 35], während eine *in-plane*-Messung an einem Einkristall kein derartiges Maximum zeigte [11]. Die Werte im Temperaturbereich oberhalb des *Phonon Drag Peak* wurden gemäß $S(T) = A/T + BT$ (Gl. (2.14)) analysiert. Die Ergebnisse sind in einer ST -über- T^2 -Darstellung gezeigt (s. Abb. 5.10).

Während sich die Messwerte für $j_Q \parallel a$ in einem weiten Bereich $90 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ auf diese Art beschreiben lassen, beschränkt sich die Gültigkeit von Gl. (2.14) für $j_Q \parallel c$ auf das Temperaturgebiet oberhalb von 240 K. Deshalb wird in diesem Fall die Extrapolation $ST(T^2 \rightarrow 0)$ und somit die Größe des *Phonon-Drag*-Beitrags relativ ungenau. Mit dem verwendeten Modell wird lediglich dessen Hochtemperaturnäherung erfasst. Der Betrag des Anstiegs der Anpassungsgeraden, der den Elektronendiffusionsterm repräsentiert, ist bei der Messung mit $j_Q \parallel c$ etwas kleiner als für die Werte senkrecht zur c -Achse. In der elektrischen Leitfähigkeit fehlt ein entsprechender Unterschied nahezu vollständig. Die Anisotropie der Thermokraft ist wesentlich geringer, als es aus dem Vergleich von Messungen innerhalb der

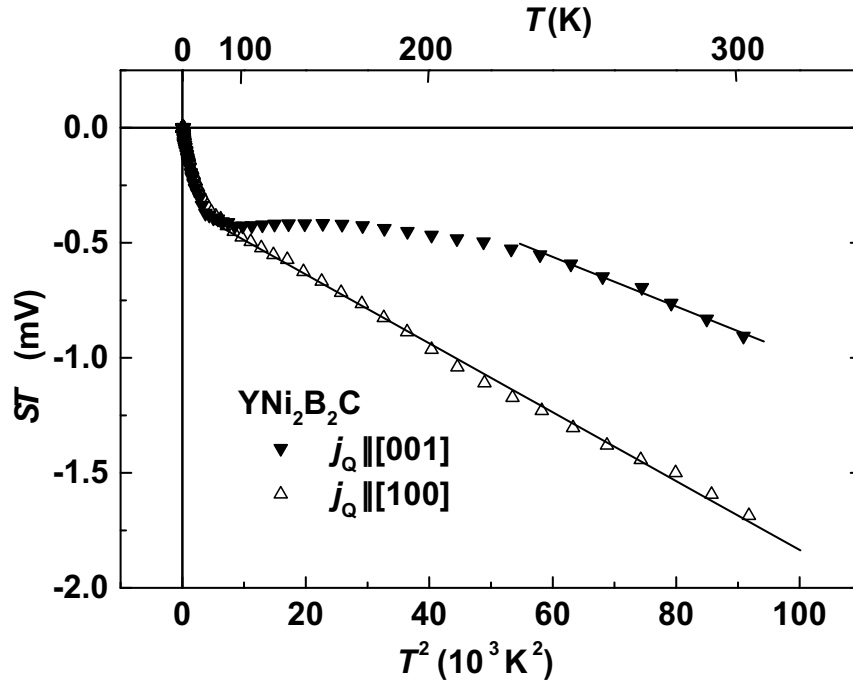


Abbildung 5.10: Thermokraft von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ für Wärmestromrichtungen parallel bzw. senkrecht zur kristallographischen c -Achse in der ST -über- T^2 -Darstellung. Die eingezeichneten Linien repräsentieren Anpassungen an die Messdaten nach Gl. (2.14) in den Temperaturbereichen zwischen 90 bzw. 240 und 300 K.

ab -Ebene [11] und an polykristallinem Material [12] zu erwarten war.

Die mit Gl. (2.14) berechneten Parameter sind in Tab. 5.2 zusammengestellt. Zusätzlich sind die Ergebnisse für $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, auf die später eingegangen wird, sowie die aus der Literatur bekannten Werte aufgelistet. Die Angaben aus Ref. [12] und [35] beziehen sich auf polykristalline Proben unterschiedlicher Qualität. Die Messwerte aus Ref. [11] konnten ebenfalls in einem größeren Temperaturgebiet durch den Elektronendiffusionsbeitrag und die Hochtemperaturnäherung des *Phonen-Drag*-Terms beschrieben werden, obwohl kein Maximum in der Thermokraft auftritt. Damit kann der dort diskutierte Sättigungseffekt im *Phonon Drag* nicht bestätigt werden.

Der relative Fehler der Parameter A und B beträgt - abgesehen von der oben erwähnten Ausnahme - ca. 10 %. Die Literaturangaben für den Elektronendiffusionsbeitrag weichen bis zu nahezu einer Größenordnung voneinander ab. Die in dieser Arbeit ermittelten Werte liegen dabei im mittleren Bereich. Offenbar haben Abweichungen von der Idealstruktur des Kristalls in Form von Verunreinigungen bzw. Zwischengitteratomen und ähnlichen Fehlern entscheidenden Einfluss auf den elektronischen Anteil der Thermokraft. Zudem ist eine

Probe	A (μV)	B ($\mu\text{V}/\text{K}^2$)	T_1 (K)	T_2 (K)	$S(300\text{ K})$ ($\mu\text{V}/\text{K}$)
$\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $j_Q \parallel [100]$	-340	-0.015	90	300	-5.6
$\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $j_Q \parallel [001]$	(80)	-0.011	240	300	-3.0
$\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $j_Q \parallel [110]$	-300	-0.014	70	300	-5.3
$\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $j_Q \parallel [001]$	-290	-0.011	150	300	-4.2
$\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $j_Q \perp c$ [11]	-550	-0.022	170	300	-8.1
$\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ / $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [12]	≈ -500	≈ -0.007	230	370	-3.5
$\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, Probe 1 [35]	-440	-0.003	150	300	-2.2
$\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, Probe 4 [35]	-460	-0.009	150	300	-3.9

Tabelle 5.2: Anpassparameter des *Phonon-Drag-Terms* A und des Elektronendiffusionsbeitrags B zur Thermokraft von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ - und $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben entsprechend Gl. (2.14), Gültigkeitsbereich $T_1 \leq T \leq T_2$ dieser Beschreibung sowie Wert von S bei 300 K.

mögliche Renormierung der elektronischen Anregungen durch Kristallfeldeffekte zu beachten [107]. Der Parameter A des *Phonon-Drag-Terms* weist meist Werte um $-450\text{ }\mu\text{V}$ auf. Ob die Ausnahme für $j_Q \parallel c$ lediglich durch die Ungenauigkeit der Anpassung hervorgerufen wird, müsste durch Messungen zu höheren Temperaturen hin geklärt werden.

$\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$

Die Thermokraft von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ verhält sich ähnlich wie die von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (s. Abb. 5.11). Wiederum gilt zwischen supraleitender Übergangstemperatur und Raumtemperatur $S < 0$. Bei 7.8 K steigt der Wert von S von $-0.8\text{ }\mu\text{V}/\text{K}$ auf Null (s. innere Abb.). Das Maximum in $|S|$ tritt bei etwa 50 bis 60 K auf. Die Anisotropie ist insgesamt jedoch geringer als bei der entsprechenden Y-Verbindung.

Bei der Messung innerhalb der *ab*-Ebene zeigt sich bei der antiferromagnetischen Übergangstemperatur von 5.1 K ein *reentrant*-Verhalten der Thermokraft, das wie im elektrischen Widerstand für einen Wärmestrom bzw. Strom parallel zur *c*-Achse nicht beobachtet wird. Es wird ein maximaler Betrag von $0.3\text{ }\mu\text{V}/\text{K}$ erreicht, der wiederum deutlich unter dem Wert im normalleitenden Zustand liegt. Wie die innere Abbildung von 5.12 verdeutlicht, ist dieser Effekt trotz des Fehlers der Messwerte von ca. $0.1\text{ }\mu\text{V}/\text{K}$ signifikant.

Die Anpassung der Ergebnisse im Temperaturbereich oberhalb des *Phonon Drag Peak* gemäß $S(T) = A/T + BT$ (Gl. (2.14)) ist im Vergleich zu $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ schon bei etwas tieferen Temperaturen möglich. Die entsprechende ST -über- T^2 -Darstellung (s. Abb. 5.12) verdeutlicht zudem die geringere Anisotropie von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Die ermittelten Anpassparameter sind zusammen mit denen von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ in Tab. 5.2 aufgelistet.

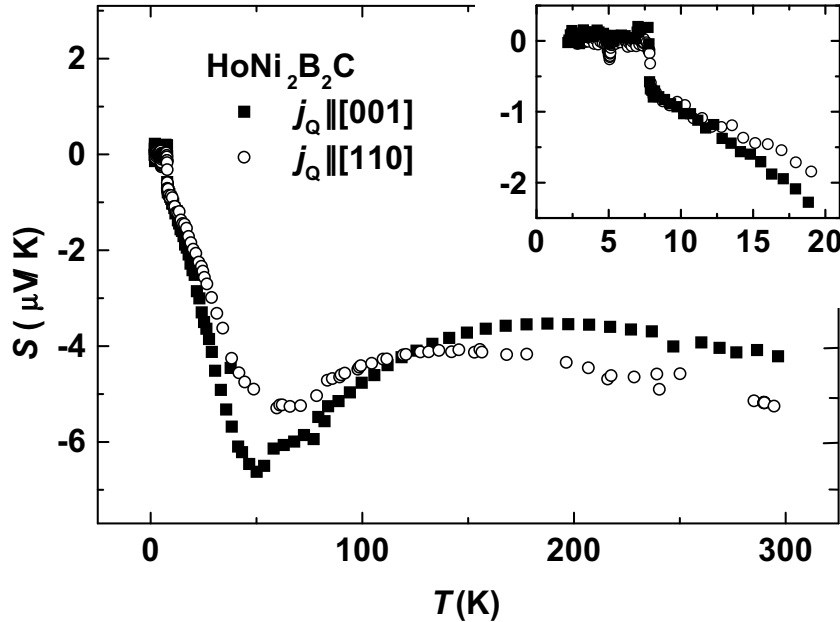


Abbildung 5.11: Thermokraft von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ für Wärmestromrichtungen parallel bzw. senkrecht zur kristallographischen c -Achse. Die eingefügte Abbildung zeigt den Temperaturbereich unterhalb von 20 K.

Die Unterschiede in der Thermokraft der beiden untersuchten Verbindungen beruhen auf dem abweichenden Verhalten des *Phonon-Drag*-Beitrags. Der Elektronendiffusionsterm stimmt hingegen auch in seiner Anisotropie bemerkenswert gut überein. Sein Wert liegt bei Messungen innerhalb der ab -Ebene etwa 30 % höher als für $j_Q \parallel c$. Die weitgehende Ähnlichkeit zwischen der Thermokraft von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und der von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ wurde auch an polykristallinen Proben beobachtet [12].

Der Betrag der Thermokraft und insbesondere des Elektronendiffusionsterms ist wesentlich kleiner als nach theoretischen Berechnungen zu erwarten. Diese Bandstrukturrechnungen [61] verwenden die Näherung der lokalen Dichte, wobei eine Energieabhängigkeit der Streuraten in der Relaxationszeitnäherung vernachlässigt wird. Aus dem Vergleich dieser Ergebnisse mit Gl. (2.13) erhielt man in Ref. [12] Werte, die nahezu eine Größenordnung über den gemessenen liegen. Für die nicht supraleitende Verbindung $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$ wurden von I.R. Fisher und Mitarbeitern deutlich größere $|S|$ als an $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ gemessen [12]. Als mögliche Ursache für diese Differenz wurde die unterschiedliche Lage der Fermi-Energie in Bezug auf ein Maximum der elektronischen Zustandsdichte DOS^1 diskutiert. Bei den supraleitenden

¹ engl.: *density of states*

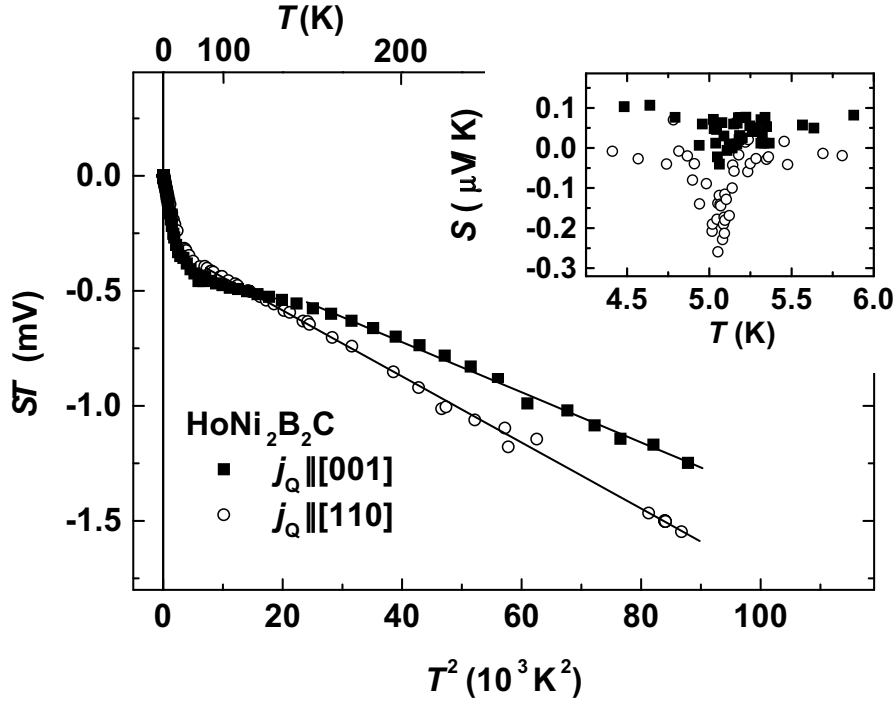


Abbildung 5.12: Thermokraft von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ für Wärmestromrichtungen parallel bzw. senkrecht zur kristallographischen c -Achse in der ST -über- T^2 -Darstellung. Die eingezeichneten Linien repräsentieren Anpassungen an die Messdaten nach Gl. (2.14) in den Bereichen zwischen 70 bzw. 150 und 300 K. Die eingefügte Abbildung zeigt die Thermokraft im Bereich nahe der antiferromagnetischen Ordnung als Funktion der Temperatur.

Substanzen führt eine Position direkt an der Spitze des *DOS Peak* zu einer geringen Temperaturabhängigkeit von $\left[\frac{\partial \ln \sigma(\epsilon)}{\partial \epsilon}\right]_{\epsilon=E_F}$ (vgl. Gl. (2.13)). Dabei ist die elektrische Leitfähigkeit gemäß Gl. (2.2) mit der Zustandsdichte verknüpft. Dagegen ist die *DOS* bei der La-Verbindung an der Fermi-Kante zwar geringer, sie verändert sich aber stärker mit der Temperatur, was einen größeren Elektronendiffusionsbeitrag zur Folge hat.

5.5 Spezifische Wärmekapazität

5.5.1 Polykristallines $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ im Temperaturbereich unterhalb von 20 K

Die Messung der spezifischen Wärmekapazität von polykristallinen Seltenerd-Übergangsmetall-Borkarbidern erfolgte gemeinsam mit D. Lipp. Einige Ergebnisse sind in Ref. [18] veröffentlicht und ausführlich in Ref. [35] dargestellt. Der Schwerpunkt dieser Untersuchungen lag dabei auf den Auswirkungen von Unordnung, welche durch isoelektronische Substitutionen von Y durch Lu bzw. von Ni durch Pt erzeugt wurde. Hier sollen nur die wichtigsten

Ergebnisse der reinen $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe erwähnt werden. In Abb. 5.13 wird die spezifische Wärmekapazität bei einigen Magnetfeldern in der c_p/T -über- T^2 -Darstellung gezeigt.

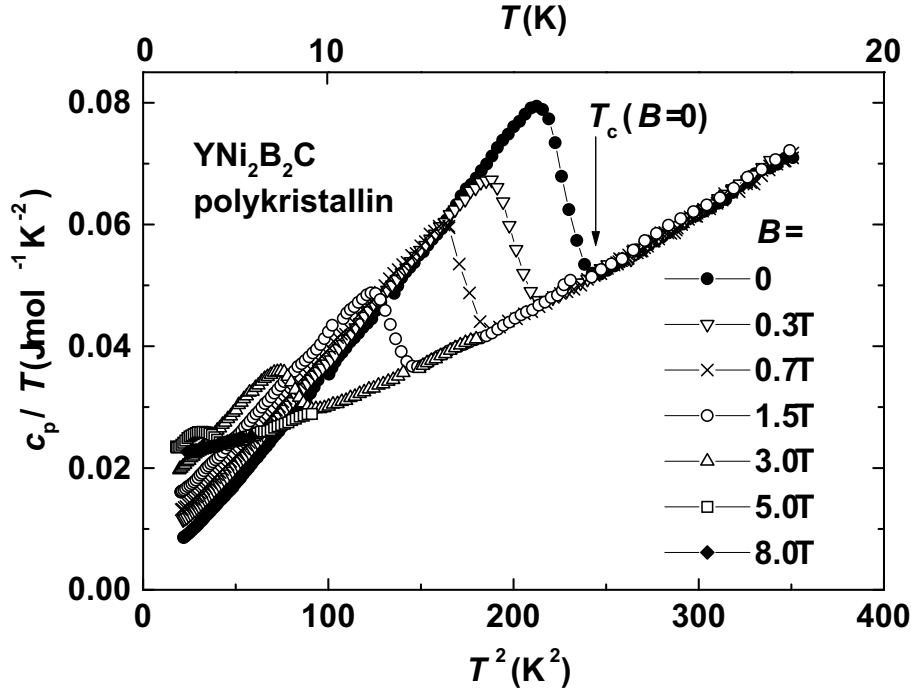


Abbildung 5.13: Spezifische Wärmekapazität einer polykristallinen $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe in der c_p/T -über- T^2 -Darstellung bei verschiedenen Stärken des äußeren Magnetfelds $B = \mu_0 H$ für Temperaturen $4.2 \text{ K} < T < 20 \text{ K}$ (nach [35]).

Der supraleitende Phasenübergang, der sich in einem Sprung in c_p äußert, wird mit wachsendem Magnetfeld von $T_c(0) = 15.4 \text{ K}$ bis unter die tiefste gemessene Temperatur (4.2 K) geschoben. Im Nullfeld beträgt der Maximalwert von c_p/T im supraleitenden Zustand $80 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$. Für Poly- und Einkristalle wurden 67 bzw. $73 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ [17, 149] beobachtet. Da bei dem Einkristall in Ref. [149] T_c mit 14.9 K einen recht niedrigen Wert aufweist und ein Magnetfeld von 5 T bereits die Supraleitung bis unter 1.5 K unterdrückt, sollte hier eine deutliche Abweichung von der idealen Kristallstruktur vorliegen. Deshalb werden für die spätere Berechnung des Grüneisen-Parameters die gezeigten Daten des Polykristalls mit der vergleichsweise hohen Übergangstemperatur verwendet.

In der gewählten Darstellung verläuft $c_p/T(T^2)$ unterhalb von T_c annähernd linear. Somit folgt in diesem Gebiet nicht nur der Phononenbeitrag dem T^3 -Verhalten nach Debye, sondern auch die spezifische Wärme der Elektronen im Nullfeld c_{es} lässt sich in guter Näherung mit einer T^3 -Abhängigkeit beschreiben. Eine genaue Separation des elektronischen Anteils ist wegen der Abweichungen des Gitterbeitrags von der Debye-Theorie (Gl. (2.15)) bei et-

was höheren Temperaturen mit dem Auftreten einer zusätzlichen Phononenmode [17] und der damit verbundenen Unsicherheit der quantitativen Beschreibung nicht möglich. An einer $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe mit $T_c = 14.6\text{ K}$ wurde von N.M. Hong und Mitarbeitern [150] eine Abhängigkeit $c_{\text{es}} \sim T^{2.75}$ beobachtet. Im Gegensatz dazu ist für konventionelle s -Wellen-Supraleiter ein exponentielles Abklingen von c_{es} mit der Temperatur zu erwarten.

Im Mischzustand verursachen die nicht kondensierenden Elektronen in den Fluss-Schläuchen entsprechend der klassischen Vorstellung einen linear von T abhängenden Beitrag $\gamma(H)$ zur spezifischen Wärme. Dieser kann in der gewählten Darstellung aus der Extrapolation zur c_p/T -Achse als Funktion des jeweiligen Magnetfelds abgelesen werden. Im normalleitenden Zustand erhält man auf diese Weise den Sommerfeld-Parameter $\gamma_N = 20.4\text{ mJ mol}^{-1}\text{ K}^{-2}$. Entgegen der zu erwartenden linearen H -Abhängigkeit von γ wird $\gamma(H) \sim H^{0.44}$ beobachtet. Ein ähnliches Verhalten wurde zuerst an $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ gefunden und als Indiz für einen unkonventionellen Paarungsmechanismus der Supraleitung interpretiert [151]. Es kann aber auch im Sinne einer anisotropen s -Wellen-Supraleitung oder im Rahmen eines Mehrbandmodells erklärt werden [152].

Für $T \rightarrow 0$ wird vorhergesagt, dass im Nullfeld der Beitrag des Elektronensystems in dieser Darstellung verschwindet, da aufgrund der vollständigen Kondensation zu Cooper-Paaren kein Anteil $c_{\text{en}} \sim T$ existieren sollte. Die Extrapolation der Daten aus Abb. 5.13 im Bereich zwischen 4.2 und 7.0 K bzw. T_c ergibt dagegen einen Wert von ca. $2\text{ mJ mol}^{-1}\text{ K}^{-2}$. Neben normalleitenden Fremdphasen wird in [35] auch die für $T \rightarrow 0$ nicht verschwindende Zustandsdichte in d -Wellen-Supraleitern [153] diskutiert. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass bei mehreren beteiligten Energiebändern [152] ein Teil der Elektronen erst bei unerwartet tiefen Temperaturen zu Cooper-Paaren kondensiert und dass dadurch die Extrapolation ein ungenaues Ergebnis liefert. Wie aber insbesondere der Vergleich der gemessenen Werte von c_{es} im Tieftemperaturbereich mit theoretischen Modellvorstellungen zeigt, lässt sich aus den c_p -Messungen keine eindeutige Aussage zur Symmetrie des Ordnungsparameters ableiten.

Mit dem aus der Messung ermittelten Sommerfeld-Wert γ_N lässt sich bei Kenntnis der elektronischen Zustandsdichte $N(0)$ gemäß Gl. (2.17) die Größe der Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten bestimmen. Mit den hier dargestellten Daten erhält man $\lambda_{\text{el-ph}} = 1.08$ [154], was etwas über dem in Ref. [155] berechneten Betrag von $\lambda_{\text{el-ph}} = 0.9$ liegt. In der Literatur sind weiterhin Angaben für die Debye-Temperatur abgeleitet worden: $\Theta_D = 490\text{ K}$ [17]; 537 K [150]. Das Auftreten einer zusätzlichen Phononenmode bei tiefen Temperaturen manifestiert sich in einer Krümmung von $c_p/T(T^2)$ im normalleitenden Zustand. Dies führt zu einer T -Abhängigkeit der aus c_p gemäß der Debye-Theorie berechneten Werte, wobei anstelle der Tieftemperaturnäherung nunmehr Gl. (2.15) zur Beschreibung der Wärmekapazität zu verwenden ist. Bei höheren Temperaturen erhält man somit beispielsweise $\Theta_D^{\text{HT}} = 240\text{ K}$ [17].

5.5.2 Polykristallines $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ im Temperaturbereich unterhalb von 1 K

An polykristallinem $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ wird unterhalb von 200 mK im Nullfeld mit fallender Temperatur ein Anwachsen der Wärmekapazität festgestellt, wie bereits in Ref. [35] berichtet wurde. Der Einfluss dieser Schottky-Anomalie (vgl. Kap. 2.2) auf die spezifische Wärme ist in Abb. 5.14 für verschiedene Stärken des äußeren Magnetfelds in einer doppelt-logarithmischen Darstellung von c_p über T daran zu erkennen, dass die Wärmekapazität bei den tiefsten gemessenen Temperaturen nicht weiter absinkt. Neben dem Schottky-Term dominiert in diesem Gebiet der magnetfeldabhängige Beitrag normalleitender Elektronen in den Kernen der Fluss-Schläuche, der in Analogie zu Gl. (2.16) durch $\gamma(H)T$ beschrieben werden kann. Im normalleitenden Gebiet bzw. in Magnetfeldern, die stärker als das obere kritische Feld sind, erreicht γ den Wert des Sommerfeld-Parameters. Da sich die Lage des Schottky-Maximums im Feld ändert, können bei bestimmten Temperaturen für unterschiedliche Magnetfelder vergleichbare Wärmekapazitäten gemessen werden, wie dies bei ca. 120 mK für 1 und 5 T der Fall ist. Über ein vergleichbares Verhalten des Kuprat-Supraleiters $(\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15})\text{CuO}_4$ wurde in Ref. [156] berichtet.

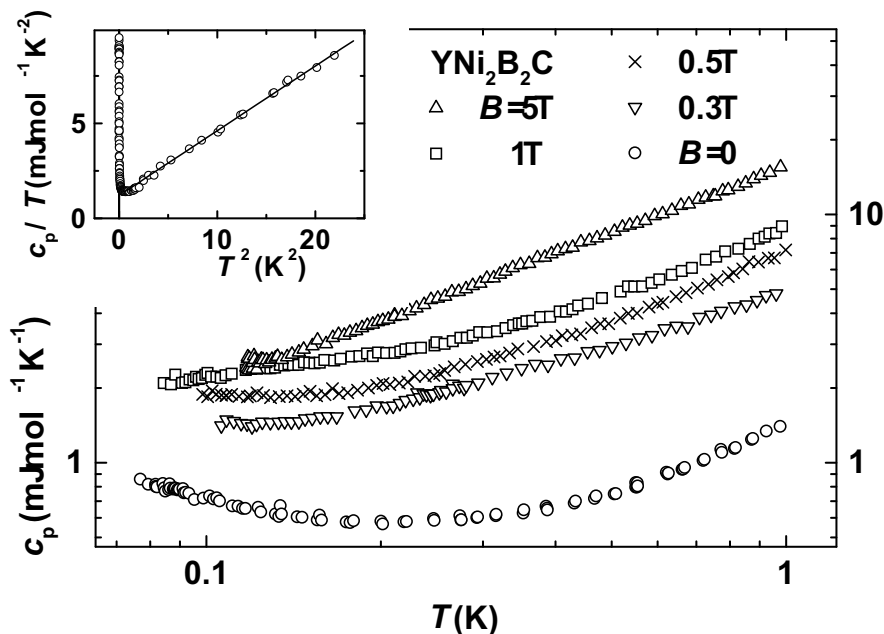


Abbildung 5.14: Spezifische Wärmekapazität einer polykristallinen $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe in doppelt-logarithmischer Darstellung bei verschiedenen Stärken des äußeren Magnetfelds für Temperaturen $80 \text{ mK} < T < 1 \text{ K}$. Die eingefügte Abbildung zeigt die Wärmekapazität für $B = 0$ unterhalb von 5 K in einer c_p/T -über- T^2 -Darstellung.

Zur Analyse der Daten ist es notwendig, den Beitrag des Kristallgitters und den bereits zuvor diskutierten Anteil des Elektronensystems im supraleitenden Zustand für $T \rightarrow 0$ abziehen. Dies erfolgt auf Basis der Daten im Nullfeld zwischen 2 und 5 K. Die entsprechende Anpassung wird in der eingefügten Abbildung gezeigt. Die Messwerte nach Separation dieser Anteile sind in Abb. 5.15 in einer $c_p T^2$ -über- T^3 -Darstellung aufgetragen.

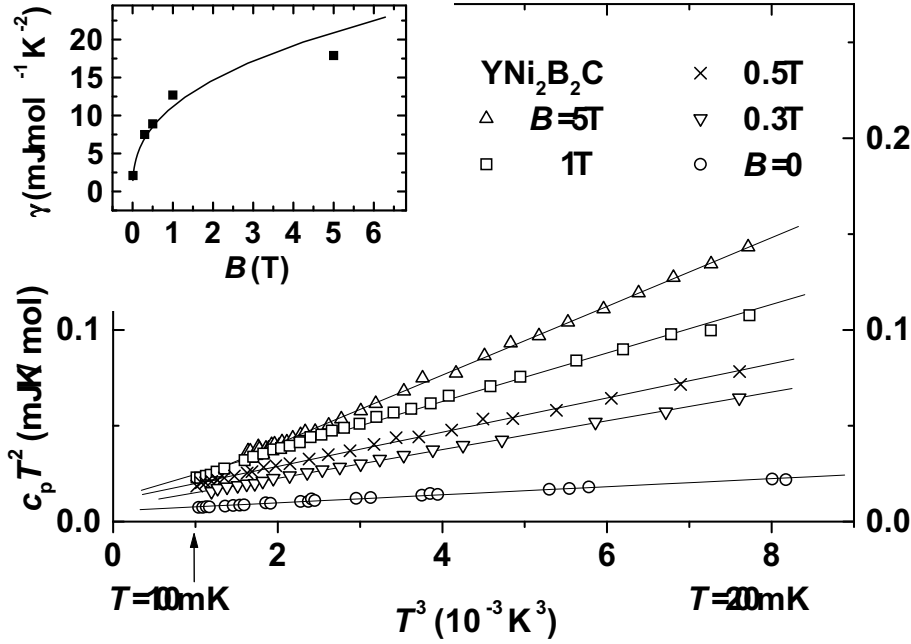


Abbildung 5.15: Spezifische Wärmekapazität einer polykristallinen $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe in der $c_p T^2$ -über- T^3 -Darstellung bei verschiedenen Stärken des äußeren Magnetfelds für Temperaturen $100 \text{ mK} < T < 200 \text{ mK}$. Die eingezeichneten Geraden stellen Anpassungen an die Messwerte mit einem Beitrag $c_p \sim T$ und der Hochtemperaturnäherung eines Zweiniveau-Schottky-Terms dar. In der eingefügten Abbildung ist die Magnetfeldabhängigkeit des Koeffizienten des T -linearen Beitrags zur spezifischen Wärme dargestellt. Die durchgezogene Linie repräsentiert ein Verhalten $\gamma \sim H^{0.35}$.

In dieser Auftragung entspricht dem Anstieg der Geraden der temperaturproportionale Beitrag der normalleitenden Elektronen in den Kernen der Fluss-Schläuche $\gamma(H)T$, während der für $T \rightarrow 0$ verbleibende Anteil die Hochtemperaturnäherung einer Schottky-Anomalie gemäß Gl. (2.21) repräsentiert. Im Nullfeld wäre ein verschwindender Anstieg zu erwarten, da dann für $T \rightarrow 0$ keine ungepaarten Elektronen existieren sollten. Hier zeigt sich die Schwierigkeit, den bereits subtrahierten entsprechenden Anteil korrekt zu erfassen. Aus den Achsenabschnitten im Magnetfeld lässt sich in dem untersuchten Temperaturbereich der stärkste Schottky-Beitrag bei $B = 1 \text{ T}$ ableiten. Weitere Unsicherheiten ergeben sich trotz

der guten Übereinstimmung zwischen Messdaten und modellhafter Beschreibung daraus, dass nur die einfachste Näherung für eine Schottky-Anomalie verwendet wurde.

Die Magnetfeldabhängigkeit des Koeffizienten $\gamma(H)$ wird in der inneren Abbildung gezeigt. Aus einer Anpassung mittels $\gamma \sim H^n$ ergibt sich $n = 0.35$, wobei die Unsicherheit dieses Wertes wegen der geringen Zahl der ausgewerteten Felder ca. 25 % beträgt. In Ref. [35] folgte aus Messungen an dieser Probe oberhalb von 4.2 K ein Exponent $n = 0.44$. Die Übereinstimmung im Rahmen der Fehlergrenzen zeigt, dass auch Untersuchungen unterhalb von 1 K entsprechend auswertbar sind, wenn die Beiträge der anderen Anregungen zuvor separiert werden. Die deutliche Abweichung des Exponenten n vom Wert 1, welcher oft bei konventionellen Supraleitern beobachtet wird, wurde ausführlich in Ref. [35] diskutiert. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist eine stark anisotrope s -Wellen-Supraleitung.

5.5.3 Polykristallines $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ im Bereich der magnetischen Ordnungstemperaturen

Bei der spezifischen Wärmekapazität von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ unterhalb von 10 K überwiegen die Beiträge der magnetischen Ordnung (s. Abb. 5.16). Das scharfe Maximum bei 5.2 K im Nullfeld lässt sich eindeutig der antiferromagnetischen Ordnung zuschreiben. Mit wachsendem Magnetfeld wird dieser Phasenübergang erwartungsgemäß zu tieferen Temperaturen geschoben, um schließlich bei 2 T nahezu vollständig unterdrückt zu werden. Daneben tritt ein zweiter *Peak* auf, der sich für $B = 0$ zunächst als „Schulter“ bei 5.6 K äußert. Seine Lage ändert sich mit ansteigendem Feld zu höheren Temperaturen hin. Ähnliches Verhalten wurde an verschiedenen ein- und polykristallinen Proben gefunden [15, 17, 157]. Die Ursache dieses Phänomens wird recht kontrovers diskutiert. Der mögliche Zusammenhang mit inkommensurablen Ordnungsprozessen ist noch nicht endgültig aufgeklärt. Allerdings zeigen Messungen der Neutronenstreuung bei 5.5 K im Nullfeld sehr wohl neben der - deutlich geschwächten - kommensurablen antiferromagnetischen Struktur auch Anteile einer inkommensurablen magnetischen Ordnung [14].

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der oben erwähnten Arbeiten trat bei den Messungen von S. Carter und Mitarbeitern [16] der zweite Übergang erst bei höheren Magnetfeldern von 2 T auf. Bemerkenswert ist weiterhin, dass allein bei dieser Probe ein klarer Sprung in der spezifischen Wärme im Nullfeld von $\Delta c_p/T_c = 10 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ beim Einsetzen der Supraleitung zu beobachten war. Dieser Wert konnte in einer neueren Arbeit von T. Park und Mitarbeitern [158] durch Messungen in kleinen äußeren Magnetfeldern mit anschließender Differenzbildung bestätigt werden. Bei diesen Proben traten drei Phasenübergänge bei 5.2, 5.5 und 6.0 K auf, deren möglicher Zusammenhang mit der magnetischen Ordnung ausführlich diskutiert wurde. Im Nullfeld kann bei ca. 7.4 K eine mögliche Anstiegsänderung im gemessenen $c_p(T)$ nicht ausgeschlossen werden. Sichere Aussagen insbesondere zur

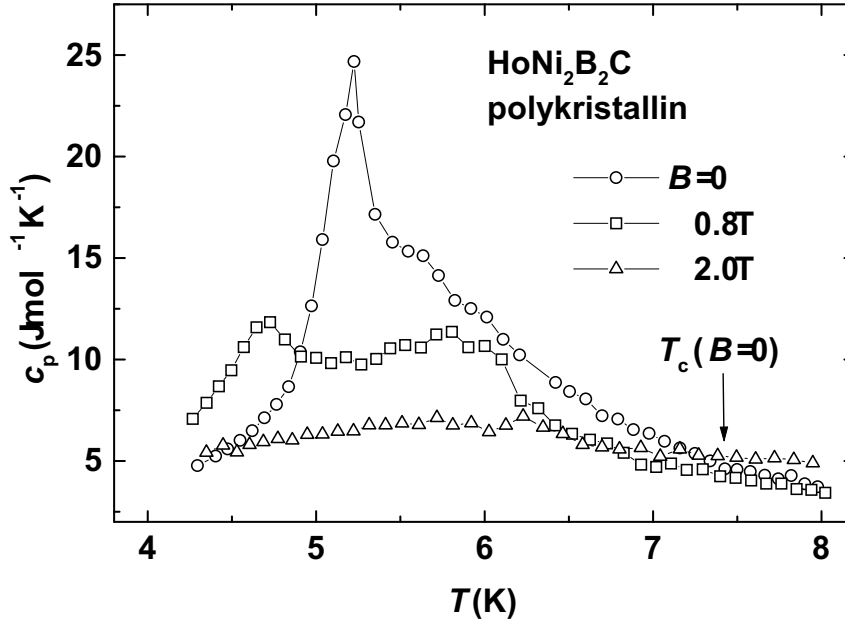


Abbildung 5.16: Spezifische Wärmekapazität einer polykristallinen $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe bei verschiedenen Stärken des äußeren Magnetfelds für Temperaturen nahe der antiferromagnetischen Ordnungstemperatur.

Höhe eines eventuellen Sprunges lassen sich daraus allerdings nicht ableiten. Der Beitrag der magnetischen Anregungen ist in diesem Temperaturbereich immer noch zu groß. Vergleichsweise werden bei $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ z. B. trotz der höheren Übergangstemperatur im supraleitenden Zustand maximal $\text{ca. } 1\text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ erreicht.

5.5.4 $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristall im Bereich unterhalb von 70 K

An einem Teilstück des $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristalls, aus dem auch die in dieser Arbeit verwendeten Proben stammen, wurde von C.F. Miclea in der Arbeitsgruppe von G. Sparn am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe (Dresden) die spezifische Wärme bestimmt. Die Ergebnisse [159] sind in Abb. 5.17 dargestellt. Wie insbesondere die innere Abbildung veranschaulicht, ähnelt der Verlauf von c_p in weiten Bereichen dem Verhalten der vorher betrachteten polykristallinen Probe. Dies betrifft insbesondere das scharfe Maximum bei 5.1 K, welches durch die antiferromagnetische Ordnung hervorgerufen wird. Die verfügbare Messpunktdichte reicht nicht aus, um über das Auftreten eines zusätzlichen Phasenübergangs bei $\text{ca. } 5.6\text{ K}$ zu entscheiden. Allerdings zeigen Messungen an anderen - wahrscheinlich stärker gestörten - Teilstücken des Einkristalls eine oder mehrere Anomalien im Bereich zwi-

schen 5.5 und 8 K [159]. Bei 14 K durchläuft die spezifische Wärme der dargestellten Probe ein Minimum. Das folgende Ansteigen von c_p mit wachsender Temperatur erfolgt immer langsamer, so dass sich die zu erwartende Sättigung bei hohen Temperaturen andeutet.

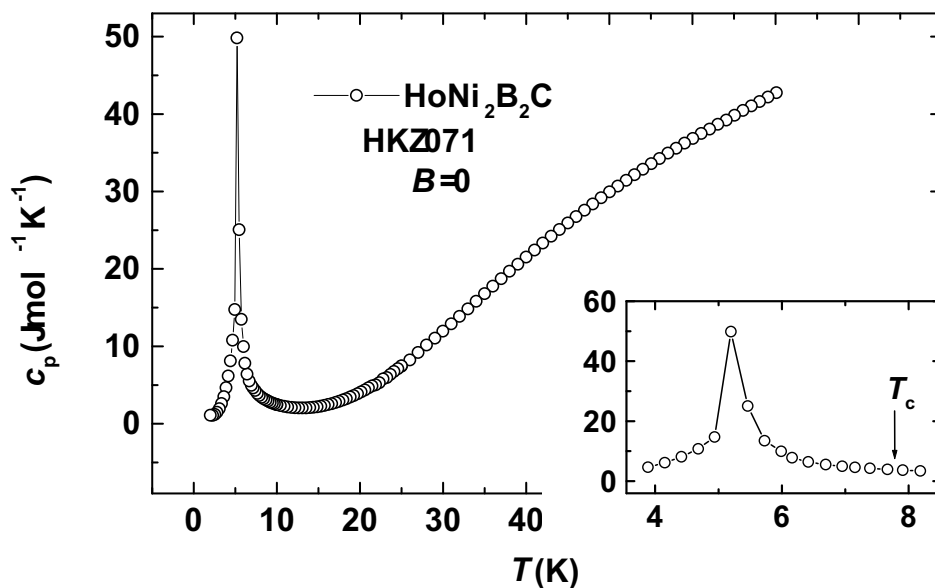


Abbildung 5.17: Spezifische Wärmekapazität einer einkristallinen $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe im Nullfeld unterhalb von 70 K. In der inneren Abbildung ist der Bereich um die antiferromagnetische Ordnungstemperatur mit aufgeweiteter T -Achse dargestellt (nach [159]).

Bei der einkristallinen Probe wird am antiferromagnetischen Phasenübergang ein Maximum von $c_p = 50 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ beobachtet. Dieser Wert ist doppelt so groß wie der bei der polykristallinen Probe, liegt aber unter dem in Ref. [15] beobachteten. Für Polykristalle werden etwa 30 bis 60 $\text{mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ angegeben [16, 17, 157]. Die verschiedenen Werte sind aber nur bedingt vergleichbar, da bei der Messung die Breite des jeweiligen Temperaturintervalls einen starken Einfluss auf die Schärfe des Maximums hat. Die spätere Auswertung des Grüneisen-Parameters erfolgt anhand der hier vorgestellten Daten des Einkristalls.

5.6 Thermische Ausdehnung

$\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$

Das Mess- und Auswerteverfahren für den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α wird in Kap. 3.3 beschrieben. In Abb. 5.18 wird α von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ für Messungen parallel

zur a -Achse gezeigt. Der Bereich zwischen 2 und 25 K ist in der inneren Abbildung für zwei kristallographische Richtungen vergrößert dargestellt. Dabei erkennt man im Temperaturbereich zwischen 4.2 und 25 K nur relativ geringe Unterschiede zwischen den Richtungen parallel zur a - bzw. c -Achse im Gegensatz zu Ergebnissen einer röntgenographischen Untersuchung [160].

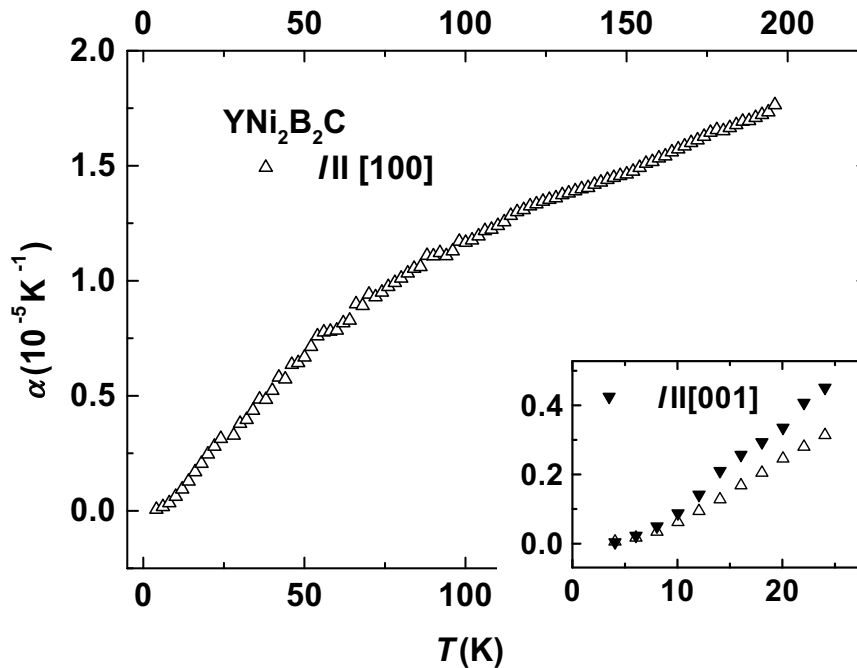


Abbildung 5.18: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ parallel zur kristallographischen a -Achse im Bereich $2 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$. Die eingefügte Abbildung stellt das Gebiet unterhalb von 25 K für Richtungen parallel bzw. senkrecht zur c -Achse dar.

Bei 200 K beobachtet man bei der Messung innerhalb der ab -Ebene einen Ausdehnungskoeffizienten, der etwa doppelt so groß wie bei einer polykristallinen Probe ist [161]. Neben eventuellen Fremdphasen und Kristallbaufehlern sind die in Kap. 3.3 diskutierten Unsicherheiten im Messverfahren zu berücksichtigen. Beispielsweise kann eine unterschiedliche thermische Vorgeschichte (Messregime) des Systems Probe / Messzelle nicht ausgeschlossen werden. Bei YbGaGe führt bereits der Zusatz von lediglich 0.5 % Bor- oder Kohlenstoff-Verunreinigungen zu einer Halbierung des Wertes der integralen thermischen Ausdehnung zwischen 10 und 300 K [121]. Ein ähnlich empfindlicher Zusammenhang zwischen α und Stöchiometrieabweichungen ist auch bei den Borkarbidern nicht auszuschließen. Die Bor-Konzentration im System $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ kann bis zu 25 % Defizit variiert werden [162], und die leichte Flüchtigkeit dieses Elements bei der Synthese stellt eine Herausforderung bei der

Kristallpräparation dar. Die Höhe der Sprungtemperatur kann als Maß für die Abweichung von der exakten Stöchiometrie gelten. Während sie im Falle von Ref. [161] mit dem Wert in dieser Arbeit vergleichbar ist, treten zwischen den in der vorliegenden Arbeit gemessenen Proben und denen von Ref. [160] deutliche Unterschiede auf.

Das qualitative Verhalten von α insbesondere bei höheren Temperaturen ähnelt dem der spezifischen Wärme der Seltenerd-Nickel-Borkarbide (vgl. z. B. Abb. 5.17). Mit wachsender Temperatur wird der Anstieg in $\alpha(T)$ zunehmend flacher, was die Analogie zur Debyeschen Theorie der spezifischen Wärme bestätigt. Lediglich unmittelbar unterhalb von 200 K ist erneut ein etwas steilerer Anstieg zu verzeichnen. Es sollte erwähnt werden, dass in Ref. [161] ein möglicher Phasenübergang der Fremdphase YNiBC bei 205 K in Erwägung gezogen wird.

Wie in Abb. 5.19 gezeigt, tritt bei der supraleitenden Übergangstemperatur von ca. 15.6 K ein Sprung in α von $-9 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$ auf. Der relative Fehler dieses Wertes beträgt etwa 20 %. In der Literatur findet man für eine polykristalline Probe die Differenz zwischen supra- und normalleitendem α bei T_c von $-4 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$ bei 15.5 K [161] sowie den Hinweis auf Sprünge der Größenordnung 10^{-8} K^{-1} [163].

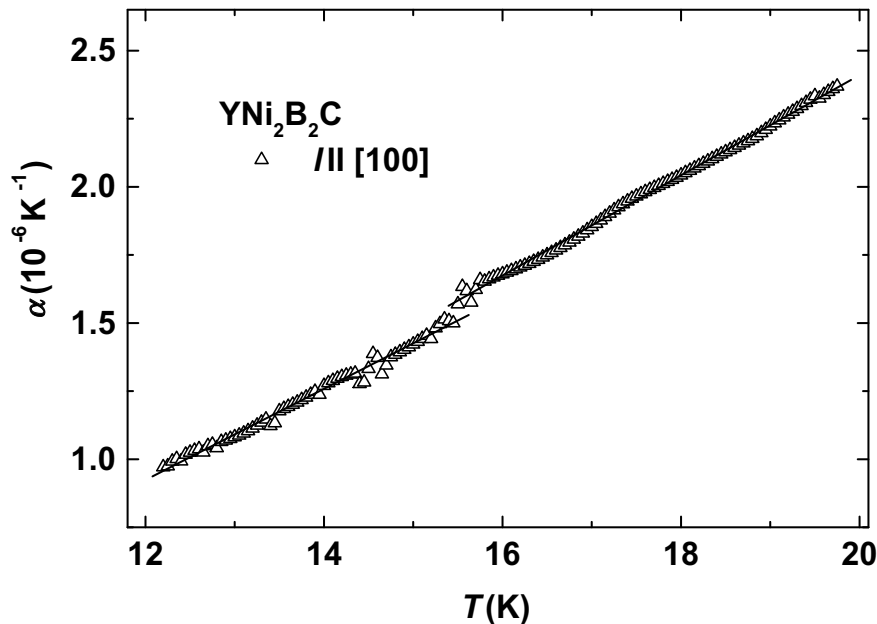


Abbildung 5.19: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ senkrecht zur kristallographischen c -Achse in der Nähe der supraleitenden Übergangstemperatur. Die durchgezogenen Geraden repräsentieren lineare Anpassungen an die Messwerte im dargestellten Temperaturbereich unterhalb bzw. oberhalb von T_c .

Aus der Höhe des Sprunges lässt sich mit Hilfe der Ehrenfest-Relation (Gl. (2.27)) die Druckabhängigkeit der supraleitenden Übergangstemperatur berechnen. Für die spezifische Wärmekapazität kann als gute Näherung aus den Ergebnissen an polykristallinen Proben (vgl. vorhergehender Teilabschnitt) ein Wert von $\Delta c_p/T_c = 35 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ in Übereinstimmung mit Literaturangaben (z. B. [161]) verwendet werden. Mit dem in Ref. [9] angegebenen molaren Volumen $V_{\text{mol}} = 3.97 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ erhält man $dT_c/dp = -0.3 \pm 0.1 \text{ K/GPa}$.

Dieses Ergebnis liegt um etwa einen Faktor 2 bis 3 über dem von G.J. Burkhart [161] ermittelten, wobei die Korrelation mit dem Verhältnis der Absolutwerte des Ausdehnungskoeffizienten nicht überbewertet werden sollte. Beispielsweise beobachtet man bei MgB_2 trotz unterschiedlicher Absolutwerte von α vergleichbare Sprunghöhen (vgl. Kap. 4). In der genannten Arbeit findet sich auch ein Vergleich mit verschiedenen Untersuchungen unter hydrostatischem Druck sowie eine ausführliche Diskussion dazu. Derartige Experimente liefern Werte von ca. $dT_c/dp = -0.1 \text{ K/GPa}$. Der vermutete starke Einfluss der Anisotropie kann mit den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen nicht bestätigt werden. Die in Abb. 5.19 nicht gezeigte Richtung $l \parallel c$ ist zwar stärker fehlerbehaftet, liefert aber kein wesentlich anderes Resultat. Die Unterschiede in den errechneten Werten sollten somit vor allem in den verschiedenen verwendeten Proben begründet sein.

Untersuchungen zur Magnetostriktion von K. Fülber und Mitarbeitern [163] zeigen unterhalb von T_c das für harte Supraleiter typische Verhalten. Die Form der Hystereseschleife ist dabei ebenso wie das Maximum der relativen Längenänderung (Größenordnung 10^{-6}) und der Betrag des Irreversibilitätsfeldes stark probenabhängig. Oberhalb der Übergangstemperatur konnte kein magnetfeldabhängiges Δl nachgewiesen werden, obwohl im paramagnetischen Zustand nach Aussage der Autoren von Ref. [163] ein messbarer Beitrag zu erwarten wäre.

HoNi₂B₂C

Die Längenänderung von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ bezogen auf die Probenlänge bei 20 K parallel und senkrecht zur c -Achse wird in Abb. 5.20 dargestellt. Zusätzlich ist die relative Volumenänderung aufgetragen.

Innerhalb eines schmalen Intervalls um 5 K erfolgt mit steigender Temperatur eine starke Zunahme des Probenvolumens von ca. $\Delta V/V = 1 \times 10^{-4}$. Die thermische Ausdehnung von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ im Tieftemperaturbereich wird also von dem antiferromagnetischen Phasenübergang bestimmt. Bereits in dieser Darstellung wird das unterschiedliche Verhalten bei Messungen in der ab -Ebene und für $l \parallel c$ im Bereich der magnetischen Ordnungstemperatur deutlich. Während innerhalb der Ebene mit wachsendem T eine starke Ausdehnung erfolgt, tritt in der $[001]$ -Richtung eine Kontraktion auf. Dieser Effekt führt dazu, dass die Probe in diesem Fall bei 20 K kürzer als bei 2 K ist. Zwischen 10 und 20 K sind nur noch sehr geringe

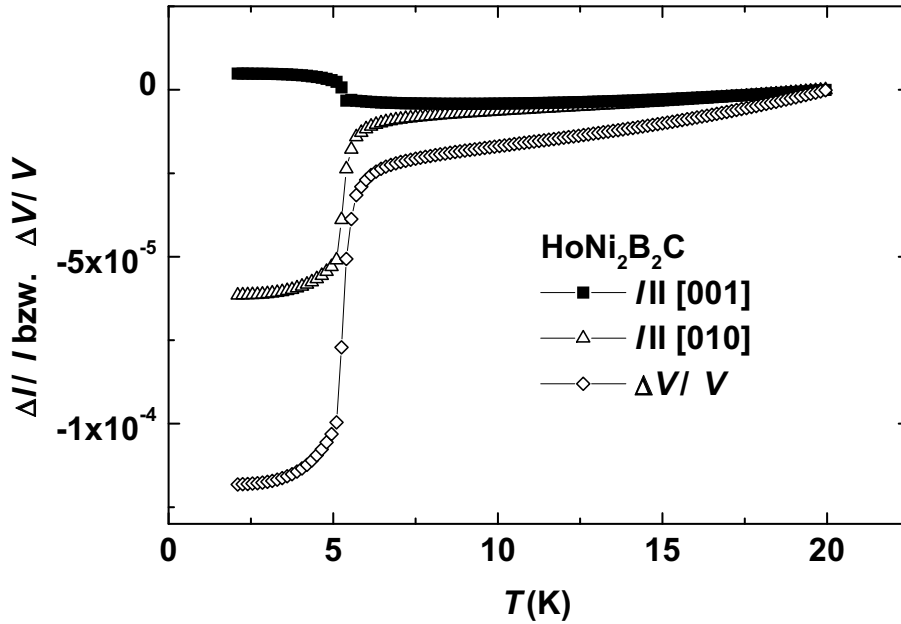


Abbildung 5.20: Relative Längenänderung von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ parallel und senkrecht zur c -Achse sowie relative Volumenänderung bezogen auf Werte bei 20 K.

Unterschiede zwischen den beiden Richtungen zu beobachten, was mit den Messergebnissen an dem nicht magnetischen $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ vergleichbar ist.

Noch klarer erkennbar wird der dominierende Einfluss der magnetischen Ordnung auf die Längenänderung des $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Kristalls in Abb. 5.21, in welcher der Ausdehnungskoeffizient im Bereich zwischen 2 und 200 K dargestellt ist. Bei der Ordnungstemperatur von ca. 5 K erreicht α im Maximum einen Wert, der etwa eine Größenordnung über dem bei 200 K liegt.

Die innere Abbildung zeigt nochmals den Bereich zwischen 20 und 200 K. Die Anisotropie von maximal 20 % liegt im Rahmen der Mess- und Auswertegenauigkeit. Es fällt auf, dass sich die α -Werte der beiden kristallographischen Richtungen bis 50 K zunehmend voneinander unterscheiden und dann im Gebiet bis 200 K eine nahezu konstante Differenz von ca. $\Delta\alpha_{b,c} = 2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ aufweisen. Der Bereich tieferer Temperaturen sollte dabei noch von der Entspannung des Kristallgitters nach dem Wegfall der magneto-elastischen Kopplung bei der antiferromagnetischen Ordnungstemperatur von etwa 5 K beeinflusst werden. Zum Beispiel weist $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ in der $[110]$ -Richtung im Nullfeld zwischen 10 und 30 K eine negative relative Längenänderung auf [164]. Messungen im Magnetfeld an dieser Dy-Verbindung sind in der genannten Arbeit veröffentlicht und deuten mit großen feldabhängigen $\Delta l / l$ auf eine starke magneto-elastische Kopplung.

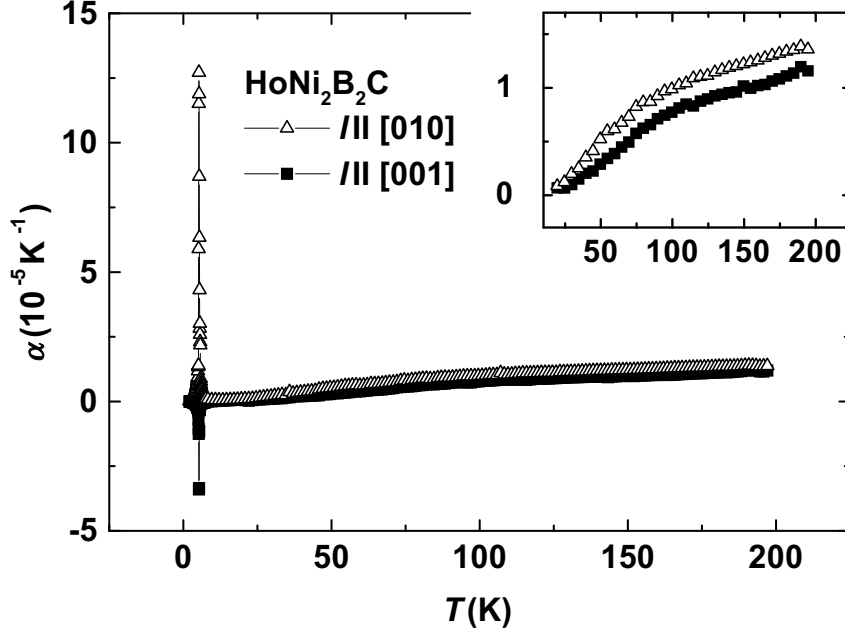


Abbildung 5.21: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ parallel bzw. senkrecht zur c -Achse. In der eingefügten Abbildung wird der Bereich zwischen 20 und 200 K dargestellt.

Abb. 5.22 zeigt den Bereich des Maximums in $\alpha(T)$. Dieses liegt mit 5.25 K etwas über dem Wert von 5.1 K, der aus den Transporteigenschaften für die antiferromagnetische Ordnungstemperatur abgeleitet worden ist, stimmt aber mit dem Ergebnis der Untersuchungen zur Wärmekapazität überein. An $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ wurde in [100]-Richtung mittels Messung der thermischen Ausdehnung $T_N = 9.9$ K bestimmt, während die Suszeptibilität eine Übergangstemperatur von 10.6 K liefert [165]. Diese Untersuchungen wurden jeweils bei 0.2 T durchgeführt. Die Differenzen sollten wenigstens teilweise durch die Fehler der unterschiedlichen Thermometer erklärt werden können. Es kann aber auch nicht ausgeschlossen werden, dass die Kopplung der magnetischen Ordnung an das Kristallgitter im Ausdehnungskoeffizienten zu einem Maximum bei einer etwas veränderten Temperatur führt. Wie bereits die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ mit dem lokalen Minimum bei 14 K zeigte, treten offenbar oberhalb der magnetischen Phasenübergänge starke Fluktuationen auf.

Während α in der [010]-Richtung im gesamten Bereich $4.5 \text{ K} \leq T \leq 6.5 \text{ K}$ und darüber hinaus Werte größer als Null aufweist, ist parallel zur c -Achse in diesem Gebiet $\alpha < 0$ zu beobachten. Der Betrag des Ausdehnungskoeffizienten erreicht im Maximum bei der *in-plane*-Messung einen etwa dreimal so großen Wert wie für $l \parallel c$. Die Ausdehnung innerhalb

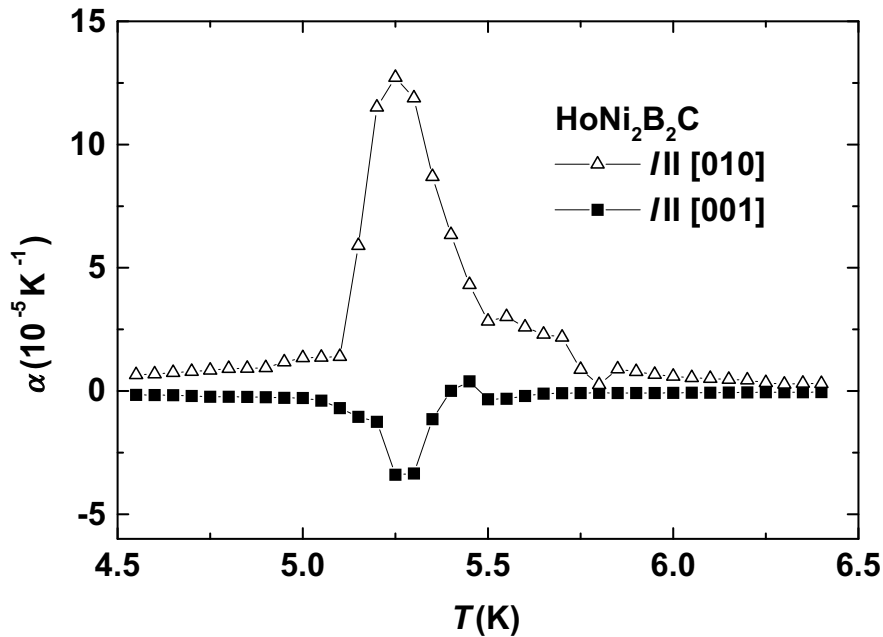


Abbildung 5.22: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ parallel bzw. senkrecht zur c -Achse im Bereich der antiferromagnetischen Ordnungstemperatur.

der ab -Ebene, in der die magnetischen Momente ordnen, ist demnach mit einer schwächeren Kontraktion in c -Richtung verknüpft (s. Abb. 5.20). Die orthorhombische Verzerrung des tetragonalen Kristallgitters (s. z. B. [65]) kann erst durch Untersuchungen entlang verschiedener Richtungen innerhalb der Ebene in α nachgewiesen werden. Für $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ist dies in einer Arbeit von M. Dörr und Mitarbeitern [166] erfolgt. Weiterhin wurden dort im Nullfeld unterhalb der antiferromagnetischen Ordnungstemperatur ausschließlich $\alpha > 0$ gefunden. Hingegen traten ab $B \approx 1 \text{ T}$ für Versuchsanordnungen innerhalb der ab -Ebene und senkrecht dazu unterschiedliche Vorzeichen im Ausdehnungskoeffizienten auf, was mit dem in der vorliegenden Arbeit an der Ho-Verbindung gemessenen Verhalten für $B = 0$ vergleichbar ist.

Weitere besondere Merkmale in der thermischen Ausdehnung von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ werden möglicherweise für $l \parallel c$ bei 5.5 K sowie für $l \parallel [010]$ bei 5.8 K sichtbar. In dieser Richtung wird zudem zwischen 5.5 und 5.8 K eine „Schulter“ in $\alpha(T)$ beobachtet. Abgesehen von der Mess- und Auswertegenauigkeit muss dabei auf mögliche Fehler durch die vorhergehende sehr starke Änderung der Probenlänge und damit verbundene mechanische Verspannungen hingewiesen werden. Allerdings korreliert dieses Verhalten auffällig mit dem der spezifischen Wärme in diesem Temperaturbereich. Dort ist der eventuelle Einfluss inkommensurabler Ordnungsprozesse diskutiert worden. Zudem traten bei einer Messung der Magnetostriktion

bei 4.2 K für eine Versuchsanordnung mit der Probenachse parallel zur a -Richtung und mit $B \parallel a$ mehrere Maxima auf [167], was auf die Existenz unterschiedlicher magnetischer Phasen und deren Nachweisbarkeit in der Längenänderung hindeutet.

Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Bereich $2.1 \text{ K} \leq T \leq 4.8 \text{ K}$ sind in Abb. 5.23 in einer α -über- T^5 -Darstellung gezeigt. Man erkennt in dieser Auftragung einen annähernd linearen Verlauf, d. h. es gilt $\alpha \sim T^n$ mit $n \approx 5$. Wie in diesem Kapitel später abgeleitet wird, trägt das Phononensystem mit $\text{ca. } 1.5 \times 10^{-10} T^3 \text{ K}^{-4}$ zu α bei, während der Beitrag der verbleibenden Elektronen mit $5 \times 10^{-9} T \text{ K}^{-2}$ nach oben abgeschätzt werden kann. Demnach bleiben diese beiden Anteile des Ausdehnungskoeffizienten für $T < 5 \text{ K}$ unter einem Wert von $1 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ und sind in dem dargestellten Bereich vernachlässigbar. Die Daten wurden mit Gl. (2.25) analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.3 aufgelistet.

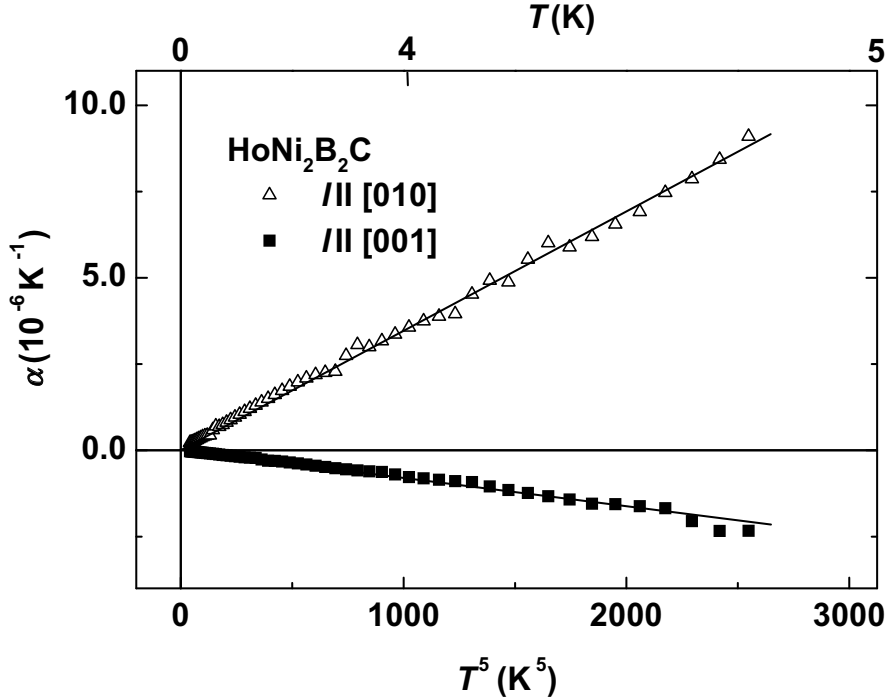


Abbildung 5.23: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ parallel bzw. senkrecht zur c -Achse in der α -über- T^5 -Darstellung. Die eingezeichneten Linien repräsentieren Anpassungen an die Messdaten nach Gl. (2.25) im Temperaturbereich zwischen 2.1 und 4.8 K.

Die Ursache für diesen Temperaturverlauf ist nicht bekannt. In der spezifischen Wärme tritt ein T^5 -Verhalten lediglich beim Vorhandensein quasiharmonischer Zustände in amorphen Materialien auf [168], was hier aber keine Rolle spielt. Aus der theoretischen Beschreibung magnetischer Anteile lässt sich ein derartiger Beitrag nicht ableiten. Bemerkenswert

Probe	A ($\text{K}^{-(n+1)}$)	n	B (K)	D (K^{-4})
$\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}, j \parallel c$	-5.6×10^{-10}	5.21	-4.5×10^{-6}	1.5×10^{-10}
$\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}, j \parallel b$	5.8×10^{-9}	4.65	4.8×10^{-5}	1.3×10^{-10}

Tabelle 5.3: Anpassparameter A und n entsprechend Gl. (2.25) ($2.1 \text{ K} \leq T \leq 4.8 \text{ K}$) sowie B und D nach Gl. (2.24) ($10.5 \text{ K} \leq T \leq 13.5 \text{ K}$) an die Werte des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der einkristallinen $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben in $[001]$ - und $[010]$ -Richtung.

ist neben der guten Übereinstimmung der Exponenten n der große Unterschied in den Koeffizienten A . Neben einem Vorzeichenwechsel zwischen den beiden gemessenen Richtungen liegt dessen Betrag für $l \parallel c$ eine Größenordnung unter dem der Längenausdehnung innerhalb der ab -Ebene.

Auch im Bereich $10.5 \text{ K} \leq T \leq 13.5 \text{ K}$ tritt für beide Richtungen ein gleiches qualitatives Verhalten des Ausdehnungskoeffizienten auf, während sich die Absolutwerte stark unterscheiden (vgl. Abb. 5.24). Der Anstieg der Geraden in dieser Darstellung repräsentiert die Stärke eines zu T^3 proportionalen Terms in der thermischen Ausdehnung. Der zu $T^5 \rightarrow 0$ extrapolierte Wert stellt ein Maß für einen Beitrag $\alpha \sim T^{-2}$ dar. Die Auswertung der Daten erfolgte mit Gl. (2.24). Eine Aufstellung der Ergebnisse findet sich in Tab. 5.3. Der auswertbare Bereich wird zu tiefen Temperaturen hin durch das Maximum im antiferromagnetischen Beitrag, welches nicht mehr durch eine einfache Näherung beschrieben werden kann, begrenzt. Bei höheren T machen sich Abweichungen vom idealen Debye-Verhalten bemerkbar, die beispielsweise auch in der spezifischen Wärme von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ den entsprechend auswertbaren Bereich auf $T < 11 \text{ K}$ beschränken [150]. Aufgrund des kleinen Temperaturintervalls muss der Fehler von B und D größer als die relative Unsicherheit der Anpassparameter von wenigen Prozent angenommen werden.

In Analogie zur spezifischen Wärmekapazität kann der Term DT^3 als Beitrag des Kristallgitters zur thermischen Ausdehnung verstanden werden. Sein Betrag unterscheidet sich zwischen den beiden Richtungen nur gering. Im Gegensatz dazu ändert der Koeffizient B in BT^{-2} nicht nur sein Vorzeichen, sondern auch sein Absolutwert unterscheidet sich um eine Größenordnung. Dieser Anteil ist als Hochtemperaturnäherung des antiferromagnetischen Beitrags zu interpretieren. Die Differenzen zwischen den gemessenen Richtungen sind demnach maßgeblich in der magnetischen Ordnung begründet, während das Kristallgitter selbst keine wesentliche Anisotropie in α zeigt. Bei tiefen Temperaturen überwiegt der antiferromagnetische Beitrag in der Längenänderung, was auch bei Messungen an $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ im Magnetfeld beobachtet wurde [164].

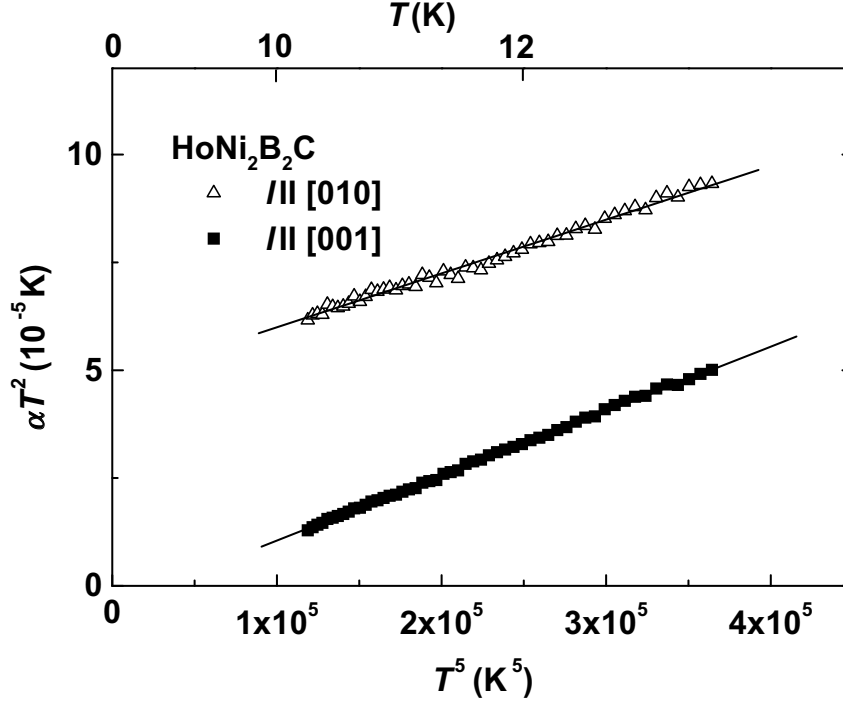


Abbildung 5.24: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ parallel bzw. senkrecht zur c -Achse in der αT^2 -über- T^5 -Darstellung. Die eingezeichneten Linien repräsentieren Anpassungen an die Messdaten nach Gl. (2.24) im Temperaturbereich zwischen 10.5 und 13.5 K.

In Abb. 5.25 ist der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient in c -Richtung im Bereich der supraleitenden Übergangstemperatur dargestellt. Die Höhe des Sprunges bei 7.9 K liegt zwar mit ca. $\Delta\alpha = 1 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$ innerhalb der Fehlergrenzen von α , man kann aber aufgrund der guten Übereinstimmung der Temperatur mit dem T_c aus den Transportmessungen doch von einem durch die Supraleitung verursachten Effekt ausgehen. Wenn man berücksichtigt, dass sich in der spezifischen Wärme von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ das Einsetzen der Supraleitung in einem Sprung von ca. 50 % des gesamten Elektronenanteils äußert [35], lässt sich hier der Beitrag des Elektronensystems im normalleitenden Zustand zu etwa $5 \times 10^{-9} T \text{ K}^{-2}$ abschätzen. Der Gesamtwert der thermischen Ausdehnung für $l \parallel c$ ist bei ca. 8 K deshalb so gering, weil die Beträge des positiven Gitter- und des negativen antiferromagnetischen Terms hier annähernd gleich groß sind (vgl. Tab. 5.3). Für $l \parallel [010]$ ist α aufgrund des wesentlich stärkeren magnetischen Beitrags deutlich größer, wodurch keine Aussage mehr über das Auftreten eines Sprunges möglich ist.

Mit dem von S. Carter und Mitarbeitern gemessenen Wert $\Delta c_p/T_c = 10 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ [16] lässt sich mit der Ehrenfest-Relation (Gl. (2.27)) $dT_c/dp = 0.1 \text{ K/GPa}$ ableiten. Aufgrund der großen Unsicherheiten der beiden Sprunghöhen ist diese Angabe lediglich als

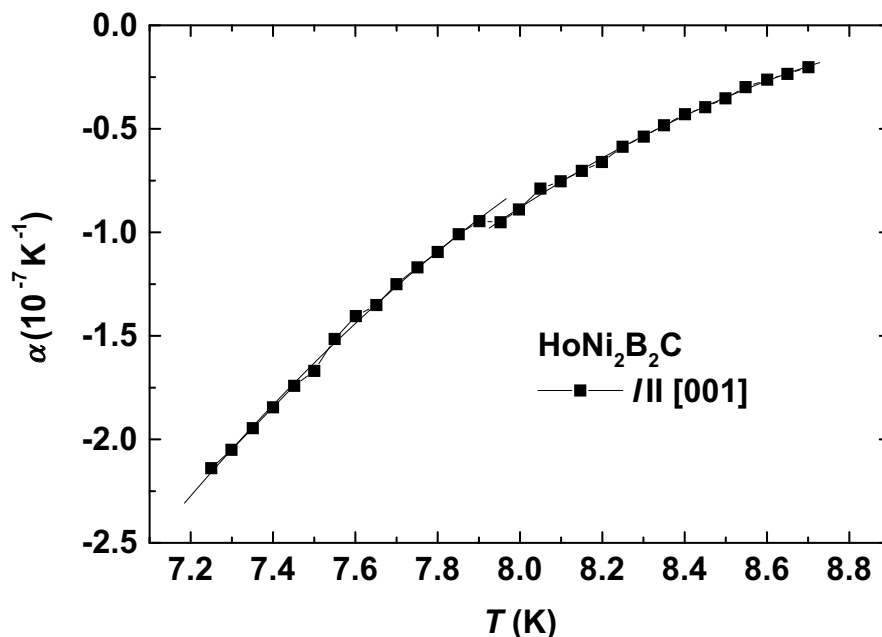


Abbildung 5.25: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ entlang der c -Achse im Bereich der supraleitenden Übergangstemperatur. Die durchgezogenen Linien repräsentieren polynomiale Anpassungen an die Messwerte im dargestellten Temperaturbereich unterhalb bzw. oberhalb von T_c .

grobe Abschätzung zu verstehen. Zur Druckabhängigkeit der supraleitenden Übergangstemperatur gibt es widersprüchliche Veröffentlichungen. Während S. Carter und Mitarbeiter [16] einen Wert von 0.7 K/GPa erhielten, wurde von H. Schmidt und Mitarbeitern [169] $dT_c/dp = -0.6$ K/GPa sowie von Y. Uwatoko und Mitarbeitern [170] $dT_c/dp = -0.5$ K/GPa gefunden. Diese Differenz kann nicht allein durch Anisotropie-Effekte erklärt werden, da nach dem in der vorliegenden Arbeit ermittelten Resultat für $l \parallel c$ jedenfalls für eine der Richtungen eine vergleichsweise schwache Druckabhängigkeit vorliegt. Hier sollte wieder der - auch in Ref. [169] betonte - Einfluss der Probenzusammensetzung eine wichtige Rolle spielen.

5.7 Grüneisen-Parameter

$\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$

Mit Gl. (2.22) kann aus den Werten der spezifischen Wärmekapazität c_p und des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α der Grüneisen-Parameter Γ berechnet werden. Da die isotherme Kompressibilität κ_T bisher lediglich bei Raumtemperatur und nur für $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$,

nicht aber für $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ bestimmt wurde [171], und da ihr Verhalten, insbesondere die Anisotropie, bei tiefen Temperaturen trotz der generell vermuteten schwachen T -Abhängigkeit recht unsicher ist, wird in den graphischen Darstellungen dieses Teilabschnittes die richtungsabhängige Größe α_i/c_p aufgetragen. Unter Annahme einer konstanten Kompressibilität ist dieser Ausdruck proportional zu einer Komponente des Grüneisen-Parameters. Abb. 5.26 zeigt α_i/c_p für $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ parallel bzw. senkrecht zur kristallographischen c -Achse. Für c_p wurden bei der Berechnung die Werte einer polykristallinen Probe verwendet, da keine gesicherten Ergebnisse an vergleichbaren Einkristallen vorlagen.

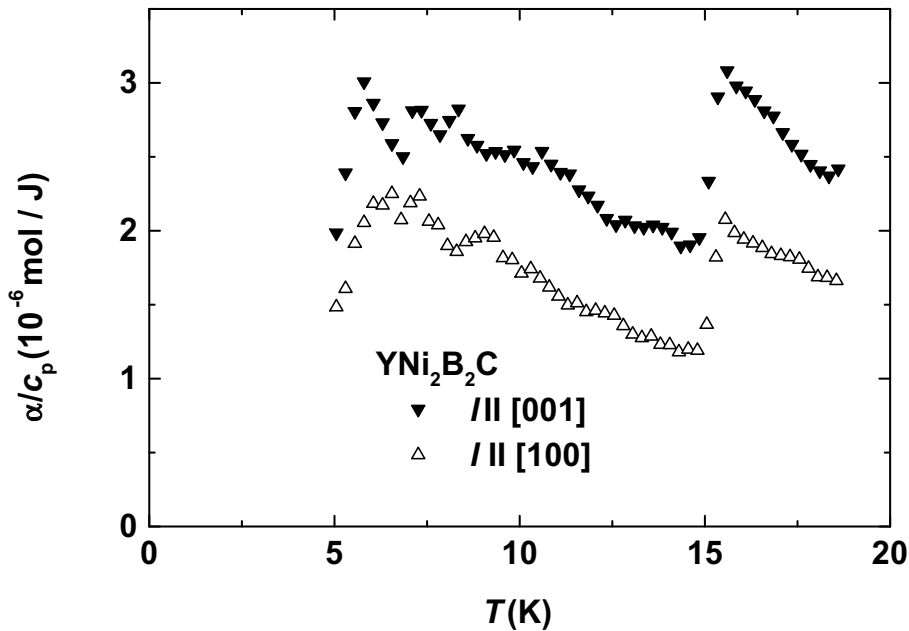


Abbildung 5.26: Quotient aus thermischem Ausdehnungskoeffizienten α und spezifischer Wärmekapazität c_p von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ parallel bzw. senkrecht zur kristallographischen c -Achse.

Die Qualität des Kristalls kann jedoch insbesondere bei tiefen Temperaturen die Absolutwerte von c_p etwas und von α stark beeinflussen (s. Ref. [35] für die spezifische Wärme polykristalliner $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben mit geringen Anteilen von Fremdphasen bzw. die Diskussion zum Ausdehnungskoeffizienten im vorhergehenden Unterkapitel). Der relative Fehler des dargestellten Quotienten sollte nicht mehr als 20 % betragen. Die Unstetigkeit bei der supraleitenden Übergangstemperatur ist dadurch erklärbar, dass die Konstanz des Grüneisen-Parameters in der Nähe von Phasenübergängen aufgrund möglicher Änderungen im Anregungsspektrum nicht vorausgesetzt werden kann.

Berechnet man aus α_i/c_p mittels der bei Raumtemperatur gemessenen κ_T und der Angabe für das molare Volumen aus Ref. [9] den Grüneisen-Parameter, so erhält man Werte, die deutlich über den für einfache Metalle erwarteten $\Gamma \approx 1$ liegen, wobei sich mit steigender Temperatur ein Absinken andeutet. Für den volumenbezogenen Grüneisen-Parameter bei 200 K lässt sich aus dem in Ref. [17] extrapolierten $c_p(200 \text{ K}) \approx 100 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ein Wert von ca. 5 ableiten. Bei 18 K erhält man hingegen $\Gamma \approx 60$. Auch unterhalb von 6 K fällt α_i/c_p mit sinkender Temperatur stark. Eine mögliche Erklärung für die vergleichsweise hohen Γ im gesamten Temperaturbereich könnten starke, anisotrope Schwingungen von Kohlenstoffatomen innerhalb der Y-C-Ebenen darstellen, deren Existenz aus Untersuchungen mittels Röntgenbeugung abgeleitet wurde [172].

Die stark erhöhten Werte des Grüneisen-Parameters sind auf einen begrenzten Temperaturbereich beschränkt. Ein derartiges Verhalten wurde auch an MgB_2 gefunden (s. Diskussion dazu in Kap. 4.7). Dort trat bei der supraleitenden Übergangstemperatur in $\Gamma(T)$ eine Änderung des Anstiegs, jedoch kein Sprung auf. Durch die Unstetigkeit bei T_c und die Begrenzung auf $T \leq 18.5 \text{ K}$ aus den verfügbaren Daten der spezifischen Wärme kann für $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ keine sichere Angabe zu einer möglichen Anstiegsänderung in α_i/c_p und somit in $\Gamma(T)$ erfolgen. Allerdings ist im Fall $l \parallel c$ in Analogie zu MgB_2 eine geringere Temperaturabhängigkeit des Grüneisen-Parameters im supraleitenden Zustand im Vergleich zum normalleitenden Gebiet zu vermuten. Für eine zuverlässige Aussage zum Verhalten von Γ bei tiefen Temperaturen wären Messungen der orientierungsabhängigen isothermen Kompressibilität in diesem Bereich erforderlich.

$\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$

Für $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ konnte α_i/c_p aus den richtungsabhängigen Ausdehnungskoeffizienten und der am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe (Dresden) gemessenen spezifischen Wärme (s. vorhergehende Teilkapitel) für zwei kristallographische Richtungen berechnet werden (s. Abb. 5.27).

Im Bereich zwischen 30 und 70 K ist α_i/c_p nahezu temperaturunabhängig, woraus sich unter Verwendung der Raumtemperaturwerte für die isotherme Kompressibilität von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ein Grüneisen-Parameter für $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ von etwa 5 berechnen lässt. Da dem Autor keine Messungen von κ_T , auch nicht bei Raumtemperatur, an der Ho-Verbindung bekannt sind, kann diese Angabe lediglich als grobe Abschätzung verstanden werden. Da sich α_i/c_p und somit Γ in diesem Gebiet nicht ändert, ist im Rahmen des Modells der quasiharmonischen Näherung (vgl. Kap. 2.2) davon auszugehen, dass sich die Volumenabhängigkeit der einzelnen hier beitragenden Phononenmoden gleicht. Ein derartiger Temperaturverlauf von Γ ist für Supraleiter keineswegs ungewöhnlich. So wurde beispielsweise an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ zwischen 150 und 350 K ein konstanter volumenbezogener Grüneisen-Parameter $\Gamma = 3.1$ ermittelt,

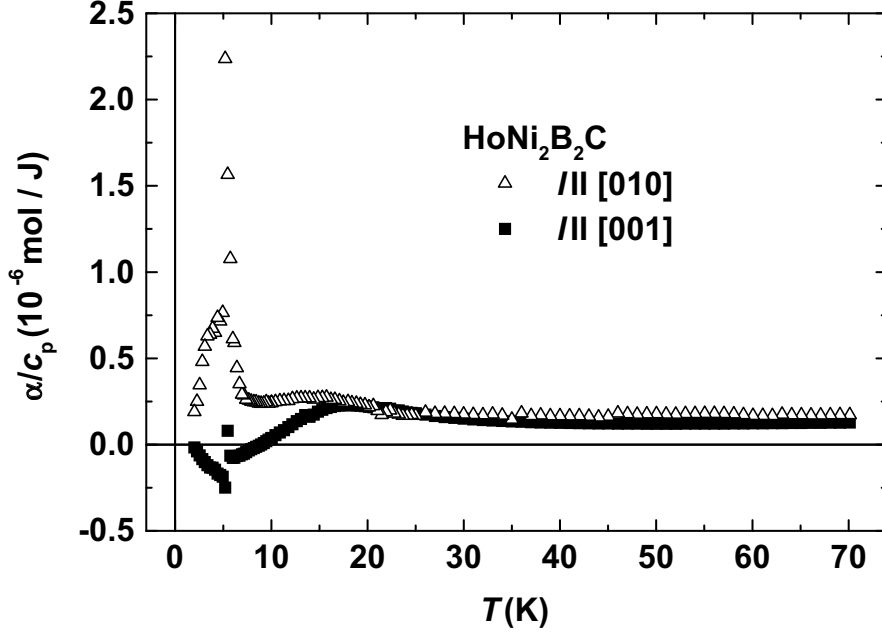


Abbildung 5.27: Quotient aus thermischem Ausdehnungskoeffizienten α und spezifischer Wärmekapazität c_p von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ parallel bzw. senkrecht zur kristallographischen c -Achse.

während diese Größe im Bereich $4\text{ K} \leq T \leq 100\text{ K}$ eine deutliche Temperaturabhängigkeit zeigte [117].

Bei der antiferromagnetischen Übergangstemperatur weist α_i/c_p eine deutliche Anomalie auf. Für $l \parallel c$ wird das Maximum bei 5.2 K erreicht. Zwischen 2 und 9 K treten bei der Orientierung innerhalb der ab -Ebene $\alpha/c_p < 0$ auf, deren Vorzeichen durch die negativen Werte des Ausdehnungskoeffizienten verursacht wird. Den maximalen Betrag kann man wiederum bei 5.2 K beobachten. In Kap. 2.2 wurde begründet, dass ein derartiges Verhalten in der Nähe von Phasenübergängen keineswegs ungewöhnlich ist. Die daraus ableitbaren großen Werte des Grüneisen-Parameters im Zusammenhang mit der antiferromagnetischen Ordnung werden durch druckabhängige Untersuchungen bestätigt. So ergab sich in Ref. [167] beispielsweise $\Gamma(T_N) = 27$.

Bei der Messung in c -Richtung kann man das schnelle Absinken von α/c_p und somit des Grüneisen-Parameters mit fallender Temperatur unterhalb von 4 K besonders deutlich erkennen. Dies stimmt mit der Vorstellung überein, dass insbesondere für phononische Anregungen Γ für $T \rightarrow 0$ einen Wert der Größenordnung 1 annehmen soll.

5.8 Zusammenstellung von Messergebnissen und Folgerungen

Bei $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ erfolgt der resistiv gemessene Übergang zur Supraleitung bei ca. 15.5 K mit einer sehr geringen Übergangsbreite von weniger als 0.1 K. Die gute Homogenität und Reinheit der Einkristalle wird auch durch das hohe Restwiderstandsverhältnis von etwa 40 bestätigt. Der elektrische Widerstand weist eine sehr schwache Anisotropie auf. Zwischen der Sprungtemperatur und 50 K wird ein um bis zu ca. 10 % größerer Wert bei einer Stromrichtung parallel zur c -Achse im Vergleich zur Messung innerhalb der ab -Ebene beobachtet.

Zwischen ca. 20 und 70 K lässt sich das Widerstandsverhalten durch den Restwiderstand und einen etwa $T^{2.2}$ -proportionalen Beitrag beschreiben. Dessen Stärke liegt deutlich über dem für Elektron-Elektron-Wechselwirkung zu erwartenden Wert. Die Ursache für die Abweichung vom Bloch-Grüneisen-Gesetz kann nicht eindeutig angegeben werden. Aus der Variation der Widerstandswerte unterschiedlicher Proben, die nicht allein durch einen veränderten, aber temperaturunabhängigen Restwiderstand begründbar ist, kann auf eine starke Abhängigkeit der elektronischen Zustandsdichte an der Fermi-Kante oder der mittleren freien Weglänge der Elektronen von geringen Verunreinigungen oder Stöchiometrieabweichungen geschlossen werden.

Für $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ werden eine Sprungtemperatur von 7.77 K und eine Übergangsbreite von weniger als 0.1 K gemessen. Das Restwiderstandsverhältnis beträgt ca. 15 und wird durch magnetische Fluktuationen beeinflusst. Zwischen 20 und 55 K tritt ein konstanter und ein zu $T^{2.2}$ proportionaler Beitrag auf. Da keinerlei Anisotropie im Widerstand für den normalleitenden Bereich feststellbar ist, kann dessen isotropes Verhalten als intrinsische Eigenschaft der Seltenerd-Nickel-Borkarbide vermutet werden. Kleinere Unterschiede zwischen kristallographischen Richtungen wie im Falle von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ können eventuell geringen Störungen der idealen Gitterstruktur beispielsweise durch geringfügige Stöchiometrieabweichungen zuzuschreiben sein. Bei $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ kommt es am antiferromagnetischen Phasenübergang bei Messungen innerhalb der ab -Ebene zum Zusammenbrechen der Supraleitung, so dass in diesem Bereich ein stark anisotropes Verhalten in Folge der Wechselwirkung mit magnetischen Fluktuationen zu vermuten ist.

In der thermischen Leitfähigkeit von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, deren Messung recht gut mit veröffentlichten Daten übereinstimmt, wird bei ca. 25 K ein Maximum beobachtet. Unterhalb der supraleitenden Übergangstemperatur kommt es zu einem stärkeren Absinken der Wärmeleitfähigkeit als im Gebiet oberhalb. Ein weiteres Maximum deutet sich als „Schulter“ bei etwa 4 K an. Es tritt eine recht starke Anisotropie auf; die thermische Leitfähigkeit innerhalb der ab -Ebene liegt um ca. einen Faktor 2 über der in c -Richtung gemessenen. Dieser Unterschied sollte vor dem Hintergrund des weitgehend isotropen Verhaltens des elektrischen Widerstands vor allem durch den Gitteranteil der Wärmeleitung bedingt sein. Das

Phononensystem weist demnach eine deutliche Richtungsabhängigkeit auf. Die Aussagen zur Anisotropie gelten ebenso für $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Diese Substanz zeigt neben der Anstiegsänderung bei der supraleitenden Übergangstemperatur ein Maximum bei etwa 5.1 K, das offenbar auch durch die magnetische Ordnung beeinflusst wird.

Die reduzierte Lorenz-Zahl von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ liegt deutlich unter 1 und weist damit auf eine starke Streuung der Elektronen an Phononen und einen dominierenden elektronischen Anteil am Gesamtwärmestrom hin. Ein geringer Restwiderstand führt vermutlich nicht nur zu kleinen Werten der reduzierten Lorenz-Zahl, sondern auch zu einer deutlicheren Ausprägung des Minimums in ihrem Temperaturverlauf bei ca. 40 K. Im Unterschied zu $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ werden an $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ bei einer Messung innerhalb der ab -Ebene Werte deutlich größer als 1 gefunden, woraus sich ein wichtiger Beitrag der Phononen zur Wärmeleitung ableiten lässt. Bei dieser Verbindung ist das Minimum der reduzierten Lorenz-Zahl bei etwa 50 K weniger deutlich ausgeprägt. Weiterhin tritt bei 20 K ein Maximum auf, das wahrscheinlich mit magnetischen Fluktuationen zusammenhängt.

Aus den negativen Werten der an $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ im normalleitenden Bereich gemessenen Thermokraft kann auf den elektronenartigen Charakter der Ladungsträger geschlossen werden, was mit Veröffentlichungen zum Hall-Effekt übereinstimmt. Das Maximum im Betrag der Thermokraft bei etwa 60 bis 70 K wird durch den *Phonon Drag* verursacht. Eine Beschreibung der Messdaten mit dessen Hochtemperaturnäherung und dem Elektronendiffusionsbeitrag ist für beide untersuchte Richtungen in Teilbereichen unterhalb der Raumtemperatur möglich. Die starken Unterschiede zwischen mehreren veröffentlichten Thermokraftwerten lassen eine empfindliche Abhängigkeit von der Realstruktur des Kristalls als wahrscheinlich erscheinen. Sowohl für $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ als auch an $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ werden bei einer Messung innerhalb der ab -Ebene etwa 30 % höhere Werte des Elektronendiffusionsbeitrags als in c -Richtung gefunden. Durch Unterschiede im Verhalten des *Phonon Drag* ist die Gesamtanisotropie bei der Ho-Verbindung schwächer. Auch in der Thermokraft beobachtet man innerhalb der ab -Ebene im Zusammenhang mit der antiferromagnetischen Phasenumwandlung ein *reentrant*-Verhalten, bei dem die Werte des normalleitenden Zustands nicht erreicht werden.

Die spezifische Wärmekapazität von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ unterhalb der supraleitenden Übergangstemperatur verläuft in guter Näherung proportional zu T^3 . Somit gilt nicht nur die Tieftemperaturnäherung für den Gitterbeitrag entsprechend der Debye-Theorie, sondern auch der Elektronenanteil zur Wärmekapazität im supraleitenden Gebiet folgt einer T^3 -Abhängigkeit im Gegensatz zu dem für konventionelle s -Wellen-Supraleiter erwarteten exponentiellen Verhalten. Die Magnetfeldabhängigkeit des Sommerfeld-Parameters $\gamma(H) \sim H^{0.44}$ im supraleitenden Zustand, die aus Messungen oberhalb von 4.2 K abgeleitet wurde, kann im Sinne eines unkonventionellen oder anisotropen Paarungsmechanismus der Supraleitung, aber auch im Rahmen eines Mehrbandmodells interpretiert werden. Aus dem Wert von γ

im normalleitenden Zustand $\gamma_{\text{N}} = 20.4 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ lässt sich die Größe der Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten zu etwa $\lambda = 1.1$ bestimmen.

In der spezifischen Wärmekapazität von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ überwiegen unterhalb von 10 K die Beiträge der magnetischen Ordnung mit einem ausgeprägten Maximum bei der antiferromagnetischen Ordnungstemperatur. In äußeren Magnetfeldern von ca. 1 T treten zwei klar getrennte Maxima bei ca. 5 und 6 K auf, was auf einen Anteil der inkommensurablen magnetischen Strukturen hinweist.

Die thermische Ausdehnung von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ weist eine relativ schwache Anisotropie auf. Das zunehmend flachere Ansteigen des Ausdehnungskoeffizienten α mit wachsender Temperatur spiegelt die Analogie zur spezifischen Wärme wider. Bei der supraleitenden Übergangstemperatur tritt in α ein Sprung von $-9 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$ auf, woraus sich mittels der Ehrenfest-Relation die Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur zu $dT_c/dp = -0.3 \pm 0.1 \text{ K/GPa}$ berechnen lässt, was im Betrag über dem von direkten, isotropen Untersuchungen zu dieser Größe liegt.

Das Ausdehnungsverhalten von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ wird im Tieftemperaturbereich von der magnetischen Ordnung bestimmt und ist unterhalb von 10 K durch eine sehr starke Anisotropie gekennzeichnet, während oberhalb von ca. 20 K nur noch geringe Unterschiede zwischen den kristallographischen Richtungen auftreten. Im Gebiet der magnetischen Phasenübergänge erfolgt innerhalb der ab -Ebene mit steigender Temperatur eine starke Ausdehnung, während in c -Richtung eine Kontraktion beobachtet wird. Im Bereich zwischen 10.5 und 13.5 K lassen sich die Messdaten mit der T^3 -proportionalen Tieftemperaturnäherung des Gitterbeitrags und dem Hochtemperaturausläufer des antiferromagnetischen Terms $\sim 1/T^2$ beschreiben, wobei nur der letztgenannte Anteil deutliche Unterschiede zwischen den kristallographischen Richtungen aufweist. Der Gitterbeitrag verhält sich weitgehend isotrop. Aus dem Sprung in α von ca. $+1 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$ bei $T_c = 7.9 \text{ K}$ ergibt sich mittels der Ehrenfest-Relation als Abschätzung für die Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur $dT_c/dp = 0.1 \text{ K/GPa}$. Literaturangaben zu direkten Messungen dieser Größe variieren sehr stark.

Der Grüneisen-Parameter von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ beträgt im Bereich zwischen 5 und 20 K ca. 40 und sinkt mit steigender Temperatur. Er erreicht bei 200 K einen Wert von etwa 5. Bei $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ kann der Grüneisen-Parameter im Bereich zwischen 30 und 70 K zu etwa 5 abgeschätzt werden. Im Gegensatz zu dem konstanten Verlauf und isotropen Verhalten in diesem Gebiet sind im Bereich der magnetischen Ordnung teilweise sehr große Werte, starke Änderungen und unterschiedliche Vorzeichen des Grüneisen-Parameters für verschiedene kristallographischen Richtungen zu beobachten.

Kapitel 6

Zusammenfassende Betrachtungen und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse von Untersuchungen an polykristallinem MgB_2 sowie an $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ - und $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristallen analysiert. Dafür erfolgten Messungen des spezifischen elektrischen Widerstands, der Wärmeleitfähigkeit, der Thermokraft und des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Außerdem wurde die spezifische Wärmekapazität polykristalliner Borkarbid-Proben bestimmt. Aus den erhaltenen Daten lassen sich die Temperaturabhängigkeit der Lorenz-Zahl und des Grüneisen-Parameters sowie die Druckabhängigkeit der supraleitenden Übergangstemperatur ermitteln. Eine wichtige Rolle bei den Untersuchungen der Borkarbide spielte die Richtungsabhängigkeit der Transportgrößen und der Längenänderung. Ein weiteres Ziel war es, Gemeinsamkeiten zwischen den untersuchten Verbindungen aufzuzeigen.

Ein lineares Anwachsen des spezifischen elektrischen Widerstands mit der Temperatur wird sowohl für MgB_2 als auch für $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ im oberen Teil des untersuchten Temperaturbereichs beobachtet. Dies gilt für MgB_2 im Gebiet $620 \text{ K} \leq T \leq 860 \text{ K}$ und für $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ im Bereich $150 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$. Die Debye-Temperatur dieser Verbindung liegt um ca. 50 % unter der von MgB_2 , so dass ein T -lineares Verhalten auch nach theoretischen Vorstellungen bereits bei tieferen Temperaturen zu erwarten ist. Etwas oberhalb der Sprungtemperatur findet man bei allen betrachteten Substanzen ein Gebiet, in dem sich der Widerstand etwa proportional zu $T^{2.3}$ verhält, was nicht durch das Bloch-Grüneisen-Gesetz erklärt werden kann. Bei $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ tritt beim antiferromagnetischen Phasenübergang im elektrischen Widerstand innerhalb der ab -Ebene ein *reentrant*-Verhalten auf, das jedoch auf einen sehr kleinen Temperaturbereich beschränkt ist. Der Widerstand erreicht dabei nicht die normalleitenden Werte.

Die thermische Leitfähigkeit von MgB_2 im supraleitenden Zustand verläuft unterhalb von 7 K etwa proportional zu T^3 . Unter der Annahme, dass dieses Verhalten aus dem dominierenden Transport durch Phononen und aus deren Streuung an Korngrenzen resultiert, konnte daraus eine mittlere Korngröße von $1.4\,\mu\text{m}$ abgeleitet werden, welche durch elektronenmikroskopische Untersuchungen bestätigt wird. Das Fehlen eines Maximums in der Wärmeleitfähigkeit im supraleitenden Zustand und einer Anstiegsänderung in ihrem Temperaturverlauf beim Einsetzen der Supraleitung liefert einen Hinweis auf die Gültigkeit des Zweibandmodells und ist nicht mit der Probenqualität verknüpft. Bei den Borkarbidten tritt hingegen zusätzlich zum Maximum bei etwa 20 K eine „Schulter“ im supraleitenden Bereich bzw. ein weiterer lokaler Maximalwert beim Einsetzen der antiferromagnetischen Ordnung auf. Zudem ist meist bei der Sprungtemperatur eine Anstiegsänderung im Temperaturverlauf der thermischen Leitfähigkeit zu beobachten, was durch die Kondensation der Elektronen zu Cooper-Paaren erklärt werden kann.

Die reduzierte Lorenz-Zahl verläuft für alle untersuchten Substanzen sehr ähnlich mit meist deutlich ausgeprägten Minima zwischen 50 und 150 K, wobei diese bei den Borkarbidten in Übereinstimmung mit dem Verhältnis der Debye-Temperaturen bei tieferen Werten auftreten. Bei MgB_2 besteht ein Zusammenhang zwischen kleinen Restwiderständen, hohen Restwiderstandsverhältnissen und niedrigen reduzierten Lorenz-Zahlen.

Messungen der Thermokraft S bestätigen die Literaturangaben zum Hall-Effekt über den unterschiedlichen Charakter der Ladungsträger im normalleitenden Zustand der untersuchten Supraleiter. Bei MgB_2 gelten positive Werte von S als Indiz für einen löcherartigen Leitungsmechanismus; bei den Borkarbidten weist die negative Thermokraft auf einen elektronischen Charakter hin. Theoretische Näherungen für die Beiträge von Elektronendiffusion und *Phonon Drag* beschreiben die Messdaten aller hier betrachteten Verbindungen in weiten Temperaturbereichen. Aus Bandstrukturechnungen wird für MgB_2 bei Raumtemperatur gemäß der Mottschen Formel ein Elektronendiffusionsbeitrag von $S_d = 2.8\,\mu\text{V/K}$ abgeleitet. Die Differenz zum experimentellen Ergebnis kann nicht allein durch die Renormierung mit der Elektron-Phonon-Kopplungskonstante erklärt werden. Ein *Phonon Drag Peak* wird nur bei den untersuchten Borkarbidten bei ca. 60 K beobachtet. $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ zeigt innerhalb der *ab*-Ebene am antiferromagnetischen Phasenübergang auch in der Thermokraft ein *reentrant*-Verhalten.

Die spezifische Wärmekapazität im supraleitenden Zustand weist für MgB_2 und $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ deutliche Abweichungen vom Temperaturverlauf gemäß der Einband-BCS-Theorie auf. Diese lassen sich mit dem Zweibandmodell erklären. Bei $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, für das die Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen vom magnetischen Beitrag dominiert wird, ergeben sich Hinweise auf mehrere magnetische Strukturen.

Die thermische Ausdehnung verhält sich in Teilen des betrachteten Temperaturbereichs analog zur spezifischen Wärmekapazität. Der Ausdehnungskoeffizient von MgB_2 kann im Gebiet zwischen 11 und 19 K mit den Beiträgen des Kristallgitters und der verbleibenden Elektronen beschrieben werden, wobei das Verhältnis dieser T^3 - bzw. T -proportionalen Terme zueinander mit dem der entsprechenden Anteile der Wärmekapazität vergleichbar ist. Für $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ wird das Ausdehnungsverhalten im Gebiet unterhalb von 10 K durch den Beitrag der magnetischen Ordnung bestimmt.

Die Druckabhängigkeit der supraleitenden Übergangstemperatur wird aus den Unstetigkeiten von Ausdehnungskoeffizient und Wärmekapazität bei der Sprungtemperatur aus der Ehrenfest-Relation abgeleitet. Für MgB_2 erhält man in guter Übereinstimmung mit gemittelten Angaben direkter Messungen einen Wert $dT_c/dp = -1.0 \text{ K/GPa}$. Die für $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ berechneten dT_c/dp von -0.3 K/GPa bzw. $+0.1 \text{ K/GPa}$ resultieren aus dem Ausdehnungsverhalten in a - bzw. c -Richtung und unterscheiden sich etwas von Ergebnissen isotroper Untersuchungen zur Druckabhängigkeit.

Der Grüneisen-Parameter lässt sich aus den temperaturabhängigen Ausdehnungskoeffizienten und der Wärmekapazität berechnen. Während er für alle untersuchten Substanzen in Teilbereichen außerordentlich große Beträge aufweist, wird er zu höheren Temperaturen hin für $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ konstant und vergleichsweise klein bzw. konvergiert für MgB_2 gegen einen Wert, der mit theoretischen Modellvorstellungen übereinstimmt. Bei diesem Supraleiter scheinen zudem die deutliche Erhöhung des Grüneisen-Parameters und die Anstiegsänderung in seinem Temperaturverlauf bei der Übergangstemperatur mit der berechneten starken Anisotropie der Bor- E_{2g} -Mode bzw. deren Ankopplung an das Elektronensystem zu korrespondieren.

Die Anisotropie der schichtartig aufgebauten Seltenerd-Nickel-Borkarbide äußert sich in den verschiedenen Eigenschaften in sehr unterschiedlicher Stärke. Für $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ werden im spezifischen elektrischen Widerstand lediglich sehr kleine Differenzen zwischen a - und c -Richtung gefunden, während die Messungen für drei Orientierungen von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ übereinstimmen. In der Wärmeleitfähigkeit der beiden betrachteten Borkarbide ist die Richtungsabhängigkeit hingegen mit etwa doppelt so großen Werten innerhalb der ab -Ebene wie bei einem Wärmestrom parallel zur c -Achse recht stark ausgeprägt. Die vergleichsweise schwache Anisotropie der Thermokraft resultiert aus Unterschieden im Elektronendiffusionsbeitrag. Auch die Richtungsabhängigkeit im Ausdehnungskoeffizienten der untersuchten Borkarbide ist relativ gering. Das gilt jedoch nicht beim antiferromagnetischen Phasenübergang von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$. In diesem Gebiet weist diese Größe parallel und senkrecht zur c -Achse ein unterschiedliches Vorzeichen auf.

Zur Überprüfung der in dieser Arbeit dargelegten Vermutungen erscheinen insbesondere zwei weitere Experimente besonders interessant: Zum einen könnte in einer Studie zur Thermokraft von MgB_2 die Supraleitung entweder im Magnetfeld oder durch teilweises Ersetzen eines der beteiligten Elemente durch ein ähnliches schrittweise unterdrückt werden, um einen möglichen *Phonon Drag Peak* bei tiefen Temperaturen sichtbar zu machen. Zum anderen wären an Proben mit geeigneter Substitution Messungen der spezifischen Wärmekapazität und des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten durchzuführen, um so eventuell die Anstiegsänderung im temperaturabhängigen Grüneisen-Parameter zu tieferen Temperaturen zu verschieben und damit über die Kopplung der relevanten Phononenmode an das Elektronensystem zu entscheiden. Weitere Untersuchungen von Wärmekapazität und Ausdehnung sollten zudem den Nachweis der inkommensurablen Strukturen und der orthorhombischen Verzerrung bei Eintritt der magnetischen Ordnung in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ermöglichen.

Nach Züchtung größerer MgB_2 -Einkristalle wäre zu untersuchen, wie sich die Anisotropie bei dieser Substanz in den Transporteigenschaften und in der thermischen Ausdehnung äußert. Zudem sollten sich durch Messungen an Kristallen mit gezielt veränderter Struktur bzw. Zusammensetzung sowohl bei MgB_2 als auch bei den Borkarbidern zusätzliche Erkenntnisse zu den Ursachen der teilweise stark variierenden Eigenschaften wie Thermokraft und Längenausdehnung scheinbar ähnlicher Proben gewinnen lassen.

Weitere grundlegende Experimente sind insbesondere zur Symmetrie der Wellenfunktion und zur Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung zu erwarten. Durch das Wechselspiel von Supraleitung und Magnetismus in den Borkarbidern und die weitgehende Variierbarkeit ihrer Seltenen Erden bleiben diese Verbindungen weiterhin außerordentlich interessant. Die zahlreichen Gemeinsamkeiten mit dem Verhalten von Magnesium-Diborid berechtigen zu der Hoffnung, gleichzeitig auch diesen Supraleiter besser zu beschreiben.

Die weitere Vertiefung der Untersuchungen ist nicht zuletzt vor dem Hintergrund zukünftiger technischer Anwendungen wichtig. So wäre beispielsweise der Betrieb von supraleitenden Magneten hoher Feldstärke auf der Grundlage von MgB_2 -Supraleitern bei Temperaturen durchführbar, die bereits mit kontinuierlich arbeitenden Kältemaschinen erzeugt werden können.

Quellenverzeichnis

- [1] H.K. Onnes, *Comm. Leiden* **120b** (1911).
- [2] J. Bardeen, L.N. Cooper und J.R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108** (1957) 1175.
- [3] J.G. Bednorz und K.A. Müller, *Z. Physik B* **64** (1986) 189.
- [4] C. Mazumdar, R. Nagarajan, C. Godart, L. Gupta, M. Latroche, S.K. Dhar, C. Levy-Clement, B.D. Padalia und R. Vijayaraghavan, *Solid State Commun.* **87** (1993) 413.
- [5] R. Nagarajan, C. Mazumdar, Z. Hossain, S.K. Dhar, K. Gopalakrishnan, L. Gupta, C. Godart, B.D. Padalia und R. Vijayaraghavan, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 274.
- [6] R.J. Cava, H. Takagi, H.W. Zandbergen, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr., T. Siegrist, B. Batlogg, R.B. van Dover, R.J. Felder, K. Mizuhashi, J.O. Lee, H. Eisaki und S. Uchida, *Letters to Nature* **367** (1994) 252.
- [7] P.C. Canfield, P.L. Gammel und D.J. Bishop, in *Physics Today* **51**, „New Magnetic Superconductors: A Toy Box For Solid-State Physicists“, (1998) 40.
- [8] M. Sera, S. Kobayash, M. Hiroi, N. Kobayashi, H. Takeya und K. Kadowaki, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 3062.
- [9] T. Siegrist, H.W. Zandbergen, R.J. Cava, J.J. Krajewski und W.F. Peck Jr., *Letters to Nature* **367** (1994) 254.
- [10] I.R. Fisher, J.R. Cooper und P.C. Canfield, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 10820.
- [11] K.D.D. Rathnayaka, A.K. Bhatnagar, A. Parasiris, D.G. Naugle, P.C. Canfield und B.K. Cho, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 8506.
- [12] I.R. Fisher, J.R. Cooper und R.J. Cava, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 15086.
- [13] J.W. Lynn, S. Skanthakumar, Q. Huang, S.K. Sinha, Z. Hossain, L.C. Gupta, R. Nagarajan und C. Godart, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 6584.

- [14] A. Kreyßig, J. Freudenberger, C. Sierks, M. Loewenhaupt, K.-H. Müller, A. Hoser und N. Stuesser, *Physica B* **259-261** (1999) 590.
- [15] P.C. Canfield, B.K. Cho, D.C. Johnston, D.K. Finnemore und M.F. Hundley, *Physica C* **230** (1994) 397.
- [16] S. Carter, B. Batlogg, R. Cava, J. Krajewski und W.F. Peck Jr., *Phys. Rev. B* **50** (1994) R4216.
- [17] G. Hilscher, H. Michor, N.M. Hong, T. Holubar, W. Perthold, M. Vybornov und P. Rogl, *Physica B* **206-207** (1995) 542.
- [18] D. Lipp, M. Schneider, A. Gladun, S.-L. Drechsler, J. Freudenberger, G. Fuchs, K. Nenkov, K.-H. Müller, T. Cichorek und P. Gegenwart, *Europhys. Lett.* **58** (2002) 435.
- [19] J. Akimitsu, *Symposium on Transition Metal Oxides*, Sendai, Japan, 10. Januar 2001; J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani und J. Akimitsu, *Nature* **410** (2001) 63.
- [20] C. Buzea und T. Yamashita, *Supercond. Sci. Technol.* **14** (2001) R115.
- [21] C. Ferdeghini, V. Ferrando, C. Tarantini, E. Bellingeri, G. Grasso, A. Malagoli, D. Marrè, M. Putti, P. Manfrinetti, A. Pogrebnjakov, J.M. Redwing, X.X. Xi, R. Felici und E. Haanappel, *cond-mat/04111404* (2004).
- [22] J. Kortus, I.I. Mazin, K.D. Belashchenko, V.P. Antropov und L.L. Boyer, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 4656.
- [23] S.V. Shulga, S.-L. Drechsler, H. Eschrig, H. Rosner und W. Pickett, *cond-mat/0103154* (2001).
- [24] T. Yildirim, O. Gülseren, J.W. Lynn, C.M. Brown, T.J. Udovic, H.Z. Qing, N. Rogado, K.A. Regan, M.A. Hayward, J.S. Slusky, T. He, M.K. Haas, P. Khalifah, K. Inumaru und R.J. Cava, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 037001.
- [25] J.P. Franck und D.D. Lawrie, *Physica C* **245** (1995) 159; K.O. Cheon, I.R. Fisher und P.C. Canfield, *Physica C* **312** (1999) 35.
- [26] S.L. Bud'ko, G. Lapertot, C. Petrovic, C.E. Cunningham, N. Anderson und P.C. Canfield, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 1877.
- [27] H. Suhl, B.T. Matthias und L.R. Walker, *Phys. Rev. Lett.* **3** (1959) 552.

- [28] S.V. Shulga, S.-L. Drechsler, G. Fuchs, K.-H. Müller, K. Winzer, M. Heinecke und K. Krug, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 1730.
- [29] H. Schmidt, M. Weber und H.F. Braun, *Physica C* **256** (1996) 393; H. Schmidt und H.F. Braun, in *Studies of High Temperature Superconductors*, editiert von A.V. Narlikar, **26** (Nova Science Publishers, Commack, New York), (1998) 47; A. Dertinger, R.E. Dinnebier, A. Kreyßig, P.W. Stephens, S. Pagola, M. Loewenhaupt, S. van Smaalen und H.F. Braun, *Phys. Rev. B* **63** (2000) 184518.
- [30] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenbourg-Verlag München, Wien (1998) (8. Aufl.); G.E.R. Schulze, *Metallphysik*, Akademie-Verlag Berlin (1974) (2. Aufl.); F. Pobell, *Matter and Methods at Low Temperatures*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1996) (2. Aufl.); N.W. Ashcroft und N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt-Saunders International Editions Philadelphia (1981) (2. Aufl.); J.M. Ziman, *Prinzipien der Festkörpertheorie*, Verlag Harri Deutsch Frankfurt (1975) (2. Aufl.).
- [31] W. Buckel, *Supraleitung*, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim (1994) (5. Aufl.).
- [32] R. Berman, *Thermal conduction in solids*, Clarendon Press, Oxford (1976).
- [33] B.I. Belevtsev, B.D. Hennings, K.D.D. Rathnayaka und D.G. Naugle, *cond-mat/0301207* (2003).
- [34] R.D. Barnard, *Thermoelectricity in Metals and Alloys*, Taylor and Francis London (1972); F.J. Blatt, P.A. Schroeder, C.L. Foiles und D. Greig, *Thermoelectric Power of Metals*, Plenum New York (1976).
- [35] D. Lipp, Dissertation, Technische Universität Dresden (2001).
- [36] E.S.R. Gopal, *Specific Heat at Low Temperatures*, Plenum New York (1966).
- [37] T.H.K. Barron, A.J. Leadbetter und J.A. Morrison, *Proc. Roy. Soc. A* **279** (1963) 62; T.H.K. Barron, *J. Appl. Phys.* **41** (1970) 5044; T.H.K. Barron, J.G. Collins und G.K. White, *Adv. Phys.* **29** (1980) 609; G. Leibfried und W. Ludwig, *Solid State Phys.* **12** (1961) 275.
- [38] T.A. Mary, J.S.O. Evans, T. Vogt und A.W. Sleight, *Science* **272** (1996) 90.
- [39] A.B. Pippard, *Philos. Mag.* **1** (1956) 473.
- [40] P. Ehrenfest, *Leiden Comm. Suppl.* **75b** (1933) 8.

- [41] A.T. Burkov, A. Heinrich, P.P. Konstantinov, T. Nakama und K. Yagasaki, *Meas. Sci. Technol.* **12** (2001) 264.
- [42] E. Wöller, Diplomarbeit, Technische Universität Dresden (1993).
- [43] G. Brändli und R. Griessen, *Cryogenics* **13** (1973) 299.
- [44] R. Pott und R. Schefzyk, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16** (1983) 444.
- [45] C. Köckert, Dissertation, Technische Universität Dresden (2001).
- [46] F.R. Kröger und C.A. Swenson, *J. Appl. Phys.* **48** (1977) 853.
- [47] T. Auweiler, Dissertation, Universität Köln (1995).
- [48] J.M. An und W.E. Pickett, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 4366.
- [49] Y. Kong, O.V. Dolgov, O. Jepsen und O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 020501.
- [50] H. Rosner, W.E. Pickett, S.-L. Drechsler, A. Handstein, G. Behr, G. Fuchs, K. Nenkov, K.-H. Müller und H. Eschrig, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 144516.
- [51] P.P. Singh, *Phys. Rev. B* **67** (2003) 132511.
- [52] K.-H. Müller, G. Fuchs, A. Handstein, K. Nenkov, V.N. Narozhnyi und D. Eckert, *J. Alloys Comp.* **322** (2001) L10.
- [53] G. Fuchs, K.-H. Müller, A. Handstein, K. Nenkov, V.N. Narozhnyi, D. Eckert, M. Wolf und L. Schultz, *Solid State Commun.* **118** (2001) 497.
- [54] V.D.P. Servedio, S.-L. Drechsler und T. Mishonov, *cond-mat/0111434* (2001).
- [55] U. Welp, G. Karapetrov, W.K. Kwok, G.W. Crabtree, C. Marcenat, L. Paulius, T. Klein, J. Marcus, K.H.P. Kim, C.U. Jung, H.-S. Lee, B. Kang und S.-I. Lee, *cond-mat/0203337* (2002).
- [56] A.V. Sologubenko, J. Jun, S.M. Kazakov, J. Karpinski und H.R. Ott, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 180505(R).
- [57] A. Handstein, D. Hinz, G. Fuchs, K.-H. Müller, K. Nenkov, O. Gutfleisch, V.N. Narozhnyi und L. Schultz, *J. Alloys Comp.* **329** (2001) 285.
- [58] R.J. Cava, H. Takagi, B. Batlogg, H.W. Zandbergen, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr., R.B. van Dover, R.J. Felder, T. Siegrist, K. Mizuhashi, J.O. Lee, H. Eisaki, S. Carter und S. Uchida, *Letters to Nature* **367** (1994) 146.

- [59] T. Siegrist, R.J. Cava, J.J. Krajewski und W.F. Peck Jr., *J. Alloys Comp.* **216** (1994) 135; J. Freudenberger, G. Fuchs, K. Nenkov, A. Handstein, M. Wolf, A. Kreyßig, K.-H. Müller, M. Loewenhaupt und L. Schultz, *J. Mag. Mag. Mat.* **187** (1998) 309.
- [60] R. Nagarajan, in *Rare Earth Transition Metal Borocarbides (Nitrides): Superconducting, Magnetic and Normal State Properties*, editiert von K.-H. Müller und V. Narozhnyi, **14** (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht), (2001) 1; R.J. Cava, ebd., 21; P.C. Canfield und S.L. Bud'ko, ebd., 33; D. Lipp, M. Schneider, A. Gladun, S.-L. Drechsler, J. Freudenberger, G. Fuchs, K. Nenkov, K.-H. Müller, T. Cichorek und P. Gegenwart, ebd., 89; D.G. Naugle, K.D.D. Rathnayaka, B.D. Hennings und J.M. Eyhorn, ebd., 115; S.-L. Drechsler, H. Rosner, S. Shulga, I. Opahle und H. Eschrig, ebd., 403.
- [61] L.F. Mattheiss, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 13279; W.E. Pickett und D.J. Singh, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 3702; L.F. Mattheiss, T. Siegrist und R.J. Cava, *Solid State Commun.* **91** (1994) 587; R. Coehoorn, *Physica C* **228** (1994) 331; H. Kim, C. Hwang und J. Ihm, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 4592; P. Ravindran, B. Johansson und O. Erikson, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 3381.
- [62] J.I. Lee, T.S. Zhao, I.G. Kim, B.I. Min und S.J. Youn, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 4030.
- [63] S.-L. Drechsler, H. Rosner, S.V. Shulga, G. Fuchs, H. von Lips, J. Freudenberger, M. Golden, M. Knapfer, K.-H. Müller, L. Schultz, J. Fink, G. Kaindl, H. Eschrig und K. Koepf, *J. Low Temp. Phys.* **117** (1999) 1617.
- [64] G. Hilscher und H. Michor, in *Studies of High Temperature Superconductors*, editiert von A.V. Narlikar, **28** (Nova Science Publishers, Commack, New York), (1999) 241.
- [65] A. Kreyßig, Dissertation, Technische Universität Dresden (2001).
- [66] D. Souptel, Dissertation, Technische Universität Dresden (2004).
- [67] D. Souptel, G. Behr, A. Kreyßig und W. Löser, *J. Crystal Growth* **276** (2005) 652.
- [68] G. Behr und W. Löser, *Recent Res. Del. Crystal Growth* **4** (2005) - im Druck.
- [69] J. Freudenberger, S.-L. Drechsler, G. Fuchs, A. Kreyßig, K. Nenkov, S.V. Shulga, K.-H. Müller und L. Schultz, *Physica C* **306** (1998) 1.
- [70] Übersichtsarbeiten in *Physica C* **385** (2003).
- [71] M. Schneider, D. Lipp, A. Gladun, P. Zahn, A. Handstein, G. Fuchs, S.-L. Drechsler, M. Richter, K.-H. Müller und H. Rosner, *Physica C* **363** (2001) 6.

- [72] B. Lorenz, R.L. Meng, Y.Y. Xue und C.W. Chu, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 052513.
- [73] E.S. Choi, W. Kang, J.Y. Kim, M.-S. Park, C.U. Jung, H.-J. Kim und S.-I. Lee, *cond-mat/0104454* (2001).
- [74] M. Putti, E. Galleani d'Agliano, D. Marrè, F. Napoli, M. Tassisto, P. Manfrinetti und A. Palenzona, in *Studies of High Temperature Superconductors*, editiert von A.V. Narlikar, **38** (Nova Science Publishers, Commack, New York), (2001) 303.
- [75] J.S. Ahn, E.S. Choi, W. Kang, D.J. Singh und E.J. Choi, *cond-mat/0202457* (2002).
- [76] M. Schneider, A. Gladun, D. Lipp, A. Handstein, H. Vinzelberg, S.-L. Drechsler, K.-H. Müller und A.T. Burkov, *Physica C* **388-389** (2003) 123.
- [77] D.K. Finnemore, J.E. Ostenson, S.L. Bud'ko, G. Lapertot und P.C. Canfield, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 2420.
- [78] C.U. Jung, H.-J. Kim, M.-S. Park, M.-S. Kim, J.Y. Kim, Z. Du, S.-I. Lee, K.H. Kim, J.B. Betts, M. Jaime, A.H. Lacerda und G.S. Boebinger, *Physica C* **377** (2002) 21.
- [79] C.U. Jung, M.-S. Park, W.N. Kang, M.-S. Kim, K.H.P. Kim, S.Y. Lee und S.-I. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 4157.
- [80] V.A. Gasparov, N.S. Sidorov, I.I. Zver'kova und M.P. Kulakov, *JETP Lett.* **73** (2001) 601.
- [81] V.A. Gasparov, N.S. Sidorov, I.I. Zver'kova, S.S. Khassanov und M.P. Kulakov, *JETP Lett.* - eingereicht zur Veröffentlichung.
- [82] M. Putti, E. Galleani d'Agliano, D. Marrè, F. Napoli, M. Tassisto, P. Manfrinetti, A. Palenzona, C. Rizzuto und S. Massidda, *Eur. Phys. J. B* **25** (2002) 439.
- [83] S.J. Balaselsvi, A. Bharati, V.S. Sastry, G.L.N. Reddy und Y. Hariharan, *cond-mat/0303022* (2003).
- [84] C.U. Jung, M.-S. Park, W.N. Kang, M.-S. Kim, S.Y. Lee und S.-I. Lee, *Physica C* **353** (2001) 162.
- [85] E. Bauer, C. Paul, S. Berger, S. Majumdar, H. Michor, M. Giovannini, A. Saccone und A. Bianconi, *J. Phys.: Condens. Mat.* **13** (2001) L487.
- [86] P.C. Canfield, D.K. Finnemore, S.L. Bud'ko, J.E. Ostenson, G. Lapertot, C.E. Cunningham und C. Petrovic, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 2423.

- [87] C. Strack, C. Akinci, B. Wolf, M. Lang, J.A. Schlueter, J. Wosnitza, D. Schweitzer und J. Müller, *cond-mat/0407478* (2004).
- [88] I.I. Mazin und V.P. Antropov, *Physica C* **385** (2003) 49.
- [89] R.K. Kremer, B.J. Gibson und K. Ahn, *cond-mat/0102432v2* (2001).
- [90] P. Ravindran, P. Vajeeston, R. Vidya, A. Kjekshus und H. Fjellvåg, *cond-mat/0104253* (2001).
- [91] J.D. Jorgensen, D.G. Hinks und S. Short, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 224522.
- [92] M. Dhallé, P. Toulemonde, C. Beneduce, N. Musolini und M. Decroux, *cond-mat/0104395* (2001).
- [93] F. Bouquet, Y. Wang, R.A. Fisher, D.G. Hinks, J.D. Jorgensen, A. Junod und N.E. Phillips, *Europhys. Lett.* **56** (2001) 856; A.A. Golubov, J. Kortus, O.V. Dolgov, O. Jepsen, Y. Kong, O.K. Andersen, B.J. Gibson, K. Ahn und R.K. Kremer, *J. Phys.: Condens. Mat.* **14** (2002) 1353.
- [94] J.D. Fletcher, A. Carrington, O.J. Taylor, S.M. Kazakov und J. Karpinski, *cond-mat/0501415* (2005).
- [95] B.-M. Wu, D.-S. Yang, W.-H. Zeng, S.-Y. Li, B. Li, R. Fan, X.-H. Chen, L.-Z. Cao und M. Ausloos, *Supercond. Sci. Technol.* **17** (2004) 1458.
- [96] T. Muranaka, J. Akimitsu und M. Sera, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 020505.
- [97] A.V. Sologubenko, J. Jun, S.M. Kazakov, J. Karpinski und H.R. Ott, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 014504.
- [98] M. Putti, V. Braccini, E. Galleani d'Agliano, F. Napoli, I. Pallecchi, A.S. Siri, P. Manfrinetti und A. Palenzona, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 094517.
- [99] A.V. Sologubenko, N.D. Zhigadlo, S.M. Kazakov, J. Karpinski und H.R. Ott, *Phys. Rev. B* - eingereicht zur Veröffentlichung.
- [100] A. Gladun, C. Gladun, M. Knorn und H. Vinzelberg, *J. Low Temp. Phys.* **27** (1977) 873.
- [101] M. Putti, V. Braccini, E. Galleani, F. Napoli, I. Pallecchi, A.S. Siri, P. Manfrinetti und A. Palenzona, *Supercond. Sci. Technol.* **16** (2003) 188.

- [102] W.N. Kang, C.U. Jung, K.H.P. Kim, M.-S. Park, S.Y. Lee, H.-J. Kim, E.-M. Choi, K.H. Kim, M.-S. Kim und S.-I. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 982; W.N. Kang, H.-J. Kim, E.-M. Choi, K.H.P. Kim und S.-I. Lee, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 134508.
- [103] R. Jin, M. Paranthaman, H.Y. Zhai, H.M. Christen, D.K. Christen und D. Mandrus, *cond-mat/0104411* (2001).
- [104] B. Lorenz, R.L. Meng und C.W. Chu, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 012507.
- [105] W. Liu, J. Huang, Y. Wang, X. Wang, Q. Feng und S. Yan, *Solid State Commun.* **118** (2001) 575.
- [106] K. Koepernik und H. Eschrig, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 1743.
- [107] A.B. Kaiser und C. Uher, in *Studies of High Temperature Superconductors*, editiert von A.V. Narlikar, **7** (Nova Science Publishers, Commack, New York), (1991) 353.
- [108] T. Siebold und P. Ziemann, *Solid State Commun.* **87** (1993) 269; *Phys. Rev. B* **51** (1995) 6328.
- [109] Ch. Wälti, E. Felder, C. Degen, G. Wigger, R. Monnier, B. Delley und H.R. Ott, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 172515.
- [110] Y. Wang, T. Plackowski und A. Junod, *Physica C* **355** (2001) 179.
- [111] A. Junod, Y. Wang, F. Bouquet und P. Toulemonde, in *Studies of High Temperature Superconductors*, editiert von A.V. Narlikar, **38** (Nova Science Publishers, Commack, New York), (2002) 179.
- [112] R.M. Swift und D. White, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 3641.
- [113] L. Lyard, P. Samuely, P. Szabo, T. Klein, C. Marcenat, L. Paulius, K.H.P. Kim, C.U. Jung, H.-S. Lee, B. Kang, S. Choi, S.-I. Lee, J. Marcus, S. Blanchard, A.G.M. Jansen, U. Welp, G. Karapetrov und W.K. Kwok, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 180502(R).
- [114] F. Bouquet, Y. Wang, I. Sheikin, T. Plackowski, A. Junod, S. Lee und S. Tajima, *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 257001.
- [115] R. Lortz, C. Meingast, D. Ernst, B. Renker, D.D. Lawrie und J.P. Franck, *J. Low Temp. Phys.* **131** (2003) 1101.
- [116] S. Margadonna, T. Muranaka, K. Prassides, I. Maurin, K. Brigatti, R.M. Ibberson, M. Arai, M. Takata und J. Akimitsu, *J. Phys.: Condens. Matter* **13** (2001) L795.

- [117] E. Salomons, H. Hemmes, J.J. Scholtz, N. Koeman, R. Brouwer, A. Driessen, D.G. de Groot und R. Griessen, *Physica B* **145** (1987) 253.
- [118] R. Wingaarden, *Physica C* **153-155** (1988) 403; C.W. Hagen, *Physica C* **157** (1989) 199.
- [119] A.I. Proksvatilov, M.A. Strzhemechny, A.D. Isakina, A.S. Barylnik und V.V. Demirskij, *Fiz. Nizk. Temp* **13** (1987) 1098.
- [120] J.R. Gavarri und C. Carel, *Physica C* **166** (1990) 323.
- [121] F.R. Drymiotis, Y. Lee, G. Lawes, J.C. Lashley, T. Kimura, S.M. Shapiro, A. Migliori, V. Correa und R.A. Fisher, *cond-mat/0410489* (2004).
- [122] J.S. Ahn, Y.-J. Kim, M.-S. Kim, S.-I. Lee und E.J. Choi, *cond-mat/0202415* (2002).
- [123] J.D. Jorgensen, D.G. Hinks, P.G. Radaelli, W.I.F. David und R.M. Ibberson, *cond-mat/0205486* (2002).
- [124] N.A. Abdullaev, *Phys. of the Solid State* **43** (2001) 727.
- [125] K. Prassides, Y. Iwasa, T. Ito, D.H. Chi, K. Uehara, E. Nishibori, M. Takata, S. Sakata, Y. Ohishi, O. Shimomura, T. Muranaka und J. Akimitsu, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 012509.
- [126] A.F. Goncharov, V.V. Struzhkin, E. Gregoryanz, H.K. Mao, R.J. Hemley, G. Lapertot, S.L. Bud'ko, P.C. Canfield, und I.I. Mazin, *cond-mat/0106258* (2001); A.F. Goncharov, V.V. Struzhkin, E. Gregoryanz, J. Hu, R.J. Hemley, H.K. Mao, G. Lapertot, S.L. Bud'ko und P.C. Canfield, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 100509.
- [127] J.J. Betouras, V.A. Ivanov und F.M. Peeters, *cond-mat/0301491* (2003).
- [128] Y.G. Naidyuk, I.K. Yanson, O.E. Kvitnitskaya, S. Lee und S. Tajima, *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003) 197001.
- [129] A. Shukla, M. Calandra, M. d'Astuto, M. Lazzeri, F. Mauri, C. Bellin, M. Krisch, J. Karpinski, S.M. Kazakov, J. Jun, D. Daghero und K. Parlinski, *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003) 095506.
- [130] R.P.S.M. Lobo, M. Elsen, P. Monod, J.J. Tu, E.-M. Choi, H.-J. Kim, W.N. Kang, S.-I. Lee, R.J. Cava und G.L. Carr, *cond-mat/0404382* (2004).
- [131] R. Lortz, Y. Wang, S. Abe, V. Gasparov, Y.B. Paderno, V. Filippov und A. Junod, *cond-mat/0502193* (2005).

- [132] F. Bouquet, Y. Wang, I. Sheikin, P. Toulemonde, M. Eisterer, H.W. Weber, S. Lee, S. Tajima und A. Junod, *Physica C* **385** (2003) 192.
- [133] X.Z. Zhou, H.P. Kunkel, P.A. Stampe, J.A. Cowen und G. Williams, *Physica C* **251** (1995) 183.
- [134] K.K. Iyer, P.L. Paulose, E.V. Sampathkumaran, M. Frontzek, A. Kreyßig, M. Dörr, M. Loewenhaupt, I. Mazilu, G. Behr und W. Löser, *Physica B* **355** (2005) 158.
- [135] A. Andreone, F. Fontana, M. Iavarone, R. Vaglio, F. Canepa, P. Manfrinetti und A. Palenzona, *Physica C* **251** (1995) 379.
- [136] R.S. Gonnelli, A. Morello, G.A. Ummarino, V.A. Stepanov, G. Behr, G. Graw, S.V. Shulga und S.-L. Drechsler, *cond-mat/0007033* (2000).
- [137] K. Izawa, K. Kamata, Y. Nakajima, Y. Matsuda, T. Watanabe, M. Nohara, H. Takagi, P. Thalmeier und K. Maki, *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 137006.
- [138] K.D.D. Rathnayaka, D.G. Naugle, B.K. Cho und P.C. Canfield, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 5688.
- [139] B.D. Hennings, K.D.D. Rathnayaka, D.G. Naugle und P.C. Canfield, *Physica C* **341-348** (2000) 753.
- [140] E. Boaknin, R.W. Hill, C. Lupien, L. Taillefer und P.C. Canfield, *Physica C* **341-348** (2000) 1845.
- [141] E. Boaknin, R.W. Hill, C. Proust, C. Lupien, L. Taillefer und P.C. Canfield, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 237001.
- [142] S. Abens, A. Gladun, M. Jäckel, D. Lipp und S. Sahling, *Physica B* **263-264** (1999) 293.
- [143] F. Yu, M.B. Salamon, A.J. Legett, W.C. Lee und D.M. Ginsberg, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 5136.
- [144] S.-L. Drechsler, S.V. Shulga, K.-H. Müller, G. Fuchs, J. Freudenberger, G. Behr, H. Eschrig, L. Schultz, M. Golden, H. von Lips, J. Fink, V.N. Narozhnyi, H. Rosner, P. Zahn, A. Gladun, D. Lipp, A. Kreyßig, M. Loewenhaupt, K. Koepernik, K. Winzer und K. Krug, *Physica C* **317-318** (1999) 117.
- [145] H. Kontani, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 054507.
- [146] O. Ignatchik, T. Coffey, J. Hagel, E. Jo, D. Souptel, G. Behr und J. Wosnitza, *J. Mag. Mag. Mat.* **290-291** (2005) 424.

- [147] D.L. Bashlakov, Y.G. Naidyuk, I.K. Yanson, S.C. Wimbush, B. Holzapfel, G. Fuchs und S.-L. Drechsler, *cond-mat/0502608* (2005).
- [148] V.N. Narozhnyi, V.N. Kochetkov, A.V. Tsvyashchenko und L.N. Fomicheva, *J. Low Temp. Phys.* **105** (1996) 1647.
- [149] R. Movshovich, M.F. Hundley, J.D. Thompson, P.C. Canfield, B.K. Cho und A.V. Chubukov, *Physica C* **227** (1994) 381.
- [150] N.M. Hong, H. Michor, M. Vybornov, T. Holubar, P. Hundegger, W. Perthold, G. Hilscher und P. Rogl, *Physica C* **227** (1994) 85.
- [151] M. Nohara, M. Isshiki, H. Takagi und R. Cava, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 1888.
- [152] D. Lipp, S.-L. Drechsler, M. Schneider, A. Gladun, J. Freudenberger, G. Fuchs, K. Nenkov und K.-H. Müller, in „*New Trends in Superconductivity*“, editiert von J.F. Annett und S. Kruchinin, (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht) (2002) 245.
- [153] C. Kübert und P.J. Hirschfeld, *Solid State Commun.* **105** (1998) 459.
- [154] H. Rosner, S.-L. Drechsler, S.V. Shulga, K. Koepernik, I. Opahle und H. Eschrig, in *Adv. in Sol. State Phys.*, editiert von B. Kramer, **40** (Vieweg-Verlag, Braunschweig), (2000) 713.
- [155] H. Michor, T. Holubar, C. Dusek und G. Hilscher, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 16165.
- [156] R.A. Fisher, J.E. Gordon, S.F. Reklis, D.A. Wright, J.P. Emerson, B.F. Woodfield, E.M. McCarron III und N.E. Phillips, *Physica C* **252** (1995) 237.
- [157] M.S. Lin, J.H. Shieh, Y.B. You, W.Y. Guan, H.C. Ku, H.D. Yang und J.C. Ho, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 1181.
- [158] T. Park, M.B. Salamon, E.M. Choi, H.J. Kim und S.-I. Lee, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 054505.
- [159] C.F. Miclea und G. Sparn, persönliche Mitteilung (2004).
- [160] A. Belger, U. Jaenicke-Rössler, D. Lipp, B. Wehner, P. Paufler und G. Behr, *Physica C* **306** (1998) 277.
- [161] G.J. Burkhart, *Wissenschaftliche Berichte FZKA* **5628**, Forschungszentrum Karlsruhe (1995).
- [162] H. Szillat, H. Kuhn, T. Schuster, P. Majewski, M. Seeger, F. Aldinger und H. Kronmüller, *Physica C* **280** (1997) 43.

- [163] K. Fülber, A. Geerkens, S. Ewert und K. Winzer, *Physica C* **299** (1998) 1; K. Fülber, *Forum der Forschung* **2**, BTU Cottbus (1995) 37.
- [164] C. Sierks, M. Dörr, A. Kreyßig, M. Loewenhaupt, Z.Q. Peng und K. Winzer, *J. Mag. Mag. Mat.* **192** (1999) 473.
- [165] A. Dreyhaupt, Diplomarbeit, Technische Universität Dresden (2001).
- [166] M. Dörr, M. Rotter, M. El Massalami, S. Sinning, H. Takeya und M. Loewenhaupt, *J. Phys.: Condens. Matter* **14** (2002) 5609.
- [167] G. Oomi, T. Kagayama, H. Mitamura, T. Goto, B.K. Cho und P.C. Canfield, *Physica B* **294-295** (2001) 229.
- [168] M.A. Il'in, V.G. Karpov und D.A. Parshin, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **92** (1987) 291; *Sov. Phys. JETP Lett.* **65** (1987) 165.
- [169] H. Schmidt, M. Weber und H.F. Braun, *Physica C* **246** (1995) 177.
- [170] Y. Uwatoko, G. Oomi, P.C. Canfield und B.K. Cho, *Physica B* **216** (1996) 329.
- [171] D.R. Sánchez, S.L. Bud'ko und E.M. Baggio-Saitovitch, *J. Phys.: Condens. Mat.* **12** (2000) 9941.
- [172] C. Godart, L.C. Gupta, R. Nagarajan, S.K. Dhar, H. Noel, M. Potel, C. Mazumdar, Z. Hossain, C. Levy-Clement, G. Schiffmacher, B.D. Padalia und R. Vijayaraghavan, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 489.

Abbildungsverzeichnis

3.1	Schematischer Versuchsaufbau zur Messung der Ladungs- und Wärmetransporteigenschaften	16
3.2	Schematischer Versuchsaufbau zur Messung von Thermokraft und elektrischem Widerstand bei hohen Temperaturen	18
3.3	Schematischer Versuchsaufbau zur Messung der spezifischen Wärmekapazität	19
3.4	Schematischer Aufbau der Messzelle für die thermische Ausdehnung	21
3.5	Kristallstruktur von MgB_2	24
3.6	Kristallstruktur von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$	27
3.7	Totale und partielle Zustandsdichten von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$	28
4.1	Spezifischer elektrischer Widerstand von isotropem MgB_2	32
4.2	Spezifischer elektrischer Widerstand von heißtexturiertem MgB_2 bis 860 K . .	34
4.3	Anpassungen an die Werte des elektrischen Widerstands von MgB_2	35
4.4	Spezifischer elektrischer Widerstand von MgB_2 über $T^{2,4}$	36
4.5	Thermische Leitfähigkeit von MgB_2	38
4.6	Reduzierte Lorenz-Zahl von MgB_2	41
4.7	Thermokraft von MgB_2 unterhalb von 200 K	42
4.8	Thermokraft von heißtexturiertem MgB_2 zwischen 300 und 860 K	43
4.9	Thermokraft von MgB_2 in der ST -über- T^2 -Darstellung	46
4.10	Spezifische Wärmekapazität von MgB_2	48
4.11	Thermischer Ausdehnungskoeffizient und relative Längenänderung von MgB_2	49
4.12	Thermischer Ausdehnungskoeffizient von MgB_2 in der α/T -über- T^2 -Darstellung	51
4.13	Thermischer Ausdehnungskoeffizient von MgB_2 im Bereich der supraleitenden Übergangstemperatur	53
4.14	Grüneisen-Parameter von MgB_2	54
5.1	Richtungsabhängiger spezifischer elektrischer Widerstand von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$. . .	60
5.2	Spezifischer elektrischer Widerstand von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ in doppelt-logarithmischer Darstellung nach Subtraktion des Restwiderstands	62

5.3	Richtungsabhängiger spezifischer elektrischer Widerstand von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$. . .	64
5.4	Spezifischer elektrischer Widerstand von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ im Bereich der Phasen- übergänge	65
5.5	Richtungsabhängige thermische Leitfähigkeit von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$	67
5.6	Richtungsabhängige thermische Leitfähigkeit von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$	69
5.7	Richtungsabhängige reduzierte Lorenz-Zahl von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$	70
5.8	Richtungsabhängige reduzierte Lorenz-Zahl von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$	72
5.9	Richtungsabhängige Thermokraft von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$	73
5.10	Thermokraft von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ in der ST -über- T^2 -Darstellung	74
5.11	Richtungsabhängige Thermokraft von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$	76
5.12	Thermokraft von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ in der ST -über- T^2 -Darstellung	77
5.13	Spezifische Wärmekapazität von polykristallinem $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ in der c_p/T -über- T^2 -Darstellung	78
5.14	Spezifische Wärmekapazität von polykristallinem $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ im Bereich zwi- schen 80 mK und 1 K in Magnetfeldern bis 5 T	80
5.15	Spezifische Wärmekapazität von polykristallinem $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ bei tiefen Tempe- raturen in der $c_p T^2$ -über- T^3 -Darstellung	81
5.16	Spezifische Wärmekapazität von polykristallinem $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ in der Nähe der Phasenübergänge	83
5.17	Wärmekapazität von einkristallinem $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ unterhalb von 70 K	84
5.18	Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$	85
5.19	Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ beim supraleiten- den Übergang	86
5.20	Relative Längen- und Volumenänderung von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$	88
5.21	Richtungsabhängiger thermischer Ausdehnungskoeffizient von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$. . .	89
5.22	Ausdehnungskoeffizient von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ im Bereich der antiferromagnetischen Ordnungstemperatur	90
5.23	Ausdehnungskoeffizient von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ in der α -über- T^5 -Darstellung	91
5.24	Ausdehnungskoeffizient von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ in der αT^2 -über- T^5 -Darstellung	93
5.25	Ausdehnungskoeffizient von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ im Bereich der supraleitenden Über- gangstemperatur	94
5.26	Richtungsabhängiger Quotient aus α und c_p für $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$	95
5.27	Richtungsabhängiger Quotient aus α und c_p für $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$	97

Tabellenverzeichnis

3.1	Übersicht der untersuchten MgB_2 -Proben.	25
3.2	Übersicht der untersuchten Borkarbid-Einkristalle.	29
4.1	Anpassparameter des spezifischen elektrischen Widerstands der MgB_2 -Proben	36
4.2	Anpassparameter der Thermokraft von MgB_2 -Proben.	45
4.3	Stärke von Beiträgen zum Ausdehnungskoeffizienten und zur Wärmekapazität von MgB_2 im supraleitenden Gebiet.	52
5.1	Anpassparameter des spezifischen elektrischen Widerstands der $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ - und $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben.	61
5.2	Anpassparameter der Thermokraft von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ - und $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben. . .	75
5.3	Anpassparameter des Ausdehnungskoeffizienten der $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben unter- halb und oberhalb der antiferromagnetischen Ordnungstemperatur.	92

Anhang A

Abkürzungsverzeichnis

afm	antiferromagnetisch
BCS	Bardeen-Cooper-Schrieffer
DOS	Zustandsdichte (<i>density of states</i>)
el-ph	Elektron-Phonon
HTSL	Hochtemperatursupraleiter
<i>RE</i>	Seltene Erde (<i>rare earth</i>)
<i>RRR</i>	Restwiderstandsverhältnis (<i>residual resistivity ratio</i>)

Anhang B

Eigene Veröffentlichungen

1. M. Schneider, D. Lipp, A. Gladun, P. Zahn, A. Handstein, G. Fuchs, S.-L. Drechsler, M. Richter, K.-H. Müller und H. Rosner, „*Heat and charge transport properties of MgB_2* “, *Physica C* **363** (2001) 6.
2. D. Lipp, M. Schneider, A. Gladun, S.-L. Drechsler, J. Freudenberger, G. Fuchs, K. Nenkov, K.-H. Müller, T. Cichorek und P. Gegenwart, „*Specific heat and disorder in the mixed state of non-magnetic borocarbides*“, *Europhys. Lett.* **58** (2002) 435.
3. C. Köckert, S. Abens, U. Escher, B. Kluge, A. Gladun, S. Sahling und M. Schneider, „*Giant Heat Release and Time-Dependent Thermal Expansion of Nb-Ti-D*“, *J. Low Temp. Phys.* **124** (2001) 477.

Tagungsbeiträge

1. M. Schneider, A. Gladun, D. Lipp, A. Handstein, H. Vinzelberg, S.-L. Drechsler, K.-H. Müller und A.T. Burkov, „*Thermoelectric power of hot deformed MgB_2* “, *Physica C* **388-389** (2003) 123.
2. D. Lipp, S.-L. Drechsler, J. Freudenberger, G. Fuchs, K. Nenkov, K.-H. Müller, M. Schneider und A. Gladun, „*Specific heat in the mixed state of non-magnetic borocarbides*“, *Physica C* **388-389** (2003) 183.
3. D. Lipp, S.-L. Drechsler, M. Schneider, A. Gladun, J. Freudenberger, G. Fuchs, K. Nenkov, K.-H. Müller, „*Specific heat and disorder in the mixed state of non-magnetic borocarbides and a comparison with exotic superconductors*“, in „*New Trends in Superconductivity*“, editiert von J.F. Annett und S. Kruchinin, (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht) (2002) 245.

4. C. Köckert, S. Abens, U. Escher, A. Gladun, B. Kluge, S. Sahling und M. Schneider, „*Grüneisen parameter of D-doped Nb₃₇Ti₆₃ at temperatures below 10 K*“, *Physica B* **316-317** (2002) 524.
5. D. Lipp, M. Schneider, A. Gladun, S.-L. Drechsler, J. Freudenberger, G. Fuchs, K. Nenkov, K.-H. Müller, T. Cichorek und P. Gegenwart, „*Specific heat of Y_xLu_{1-x}Ni₂B₂C in the mixed state*“, in „*Rare Earth Transition Metal Borocarbides (Nitrides): Superconducting, Magnetic and Normal State Properties*“, editiert von K.-H. Müller und V. Narozhnyi, Vol. **14** (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht) (2001) 89.
6. U. Escher, S. Abens, A. Gladun, C. Köckert, S. Sahling und M. Schneider, „*Heat release and time-dependent thermal expansion of NbTi(D)*“, *Physica B* **284-288** (2000) 1159.

Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt zuerst Herrn Prof. Dr. A. Gladun für die Möglichkeit, diese Arbeit am Institut für Tieftemperaturphysik (ITTP) zu beginnen, sowie vor allem für die umfangreiche wissenschaftliche Betreuung und weiterhin Herrn Prof. Dr. J. Wosnitza für die Gelegenheit, die Untersuchungen und Auswertungen am Institut für Festkörperphysik fortzusetzen. Dies alles wäre nicht möglich gewesen ohne die Initiatoren des Sonderforschungsbereichs 463 (SFB) unter Leitung von Herrn Prof. Dr. C. Laubschat sowie dessen Mitarbeiter, die zu seinem Erfolg beigetragen haben.

Den Herren Prof. Dr. A. Gladun, Prof. Dr. J. Wosnitza und Prof. Dr. S. Ewert danke ich für die Bereitschaft, die Gutachten zu dieser Arbeit zu übernehmen.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. D. Lipp, der mich nicht nur in die Geheimnisse der meisten verwendeten Kryostate einweihte und mir während Messung und Auswertung anfangs mit Rat und Tat zur Seite stand, sondern zudem viele wertvolle Hinweise unter anderem zu den entstandenen Veröffentlichungen gab.

Gedankt sei weiterhin den Herren PD Dr. M. Jäckel, Dr. B. Kluge, Dr. U. Escher und PD Dr. S. Sahling für ihre Ratschläge und die experimentelle Unterstützung an einzelnen Apparaturen.

Ein herzliches Dankeschön geht an die Mitarbeiter des damaligen ITTP und der Institute für Halbleiter- sowie Festkörperphysik für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Stellvertretend seien hier Herr Dipl.-Phys. B. Köhler mit seiner umfangreichen Hilfe bei technischen Problemen aller Art sowie Frau St. Gerber und Frau E. Wachsmuth bei der Bewältigung organisatorischer Fragen genannt.

Herrn Dr. S.-L. Drechsler vom IFW Dresden möchte ich für seine Unterstützung in Fragen der Festkörpertheorie und bei der Erstellung von Veröffentlichungen danken.

Mein Dank für die Bereitstellung und Charakterisierung der untersuchten Proben im Rahmen des SFB gilt den beteiligten Mitarbeitern des IFW Dresden, insbesondere den Herren Dr. A. Handstein, Dr. G. Fuchs, Dr. K. Nenkov, Dr. G. Behr und Dr.-Ing. D. Souptel; ebenso Herrn M. Sc. C.F. Miclea vom MPI-CPfS Dresden für die Messungen der Wärmekapazität an einkristallinem $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

Die Hochtemperaturmessungen von Thermokraft und elektrischem Widerstand an heißtexturiertem MgB_2 wurden maßgeblich von den Herren Dr. A. Burkov, Dr. H. Vinzelberg sowie Frau U. Starke durchgeführt. Dafür bin ich ihnen sehr dankbar.

Für Korrekturen zum Manuskript dieser Arbeit möchte ich mich herzlich bei den Herren Dr. A. Kreyßig, Dr. E. Langer, Dr. D. Lipp und PD Dr. M. Jäckel bedanken.

Der Physik-Werkstatt unter Leitung von Meister D. Lißner sei für die rasche Erledigung der Aufträge gedankt, die sich aus dem Betrieb der Kryostate, aber vor allem auch aus den mehrfachen Umsetzungen von Messapparaturen ergaben.

Den Herren Dipl.-Phys. Th. Porschberg und R. Schiefner danke ich vor allem für ihr Engagement für unsere Freitagabend-Runde, die nebenbei so manche zusätzliche Messung einfacher möglich machte.

Zu Dank verpflichtet bin ich auch meinen Freunden in Radebeul für ihr Verständnis; stellvertretend sind hier die Herren Dr. V. Kunze, A. Wolf sowie F. Mühlberg zu nennen.

Ganz herzlich danke ich meinen Eltern für ihre vielseitige Unterstützung und ihre Geduld bei allen schwierigen Situationen.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die Dissertation wurde am Institut für Tieftemperaturphysik (nunmehr Institut für Angewandte Physik - Halbleiterphysik) sowie am Institut für Festkörperphysik (vormals Institut für Angewandte Physik und Didaktik der Physik) der Technischen Universität Dresden unter wissenschaftlicher Betreuung von Prof. Dr. Alexander Gladun angefertigt.

Ich erkläre, dass ich die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden in ihrer Fassung vom 20. März 2000 anerkenne.

Ein Führungszeugnis gemäß § 30 Abs. 5 Bundeszentralregistergesetz habe ich bei der entsprechenden Behörde beantragt. Dieses wird dem Fachrichtungsdekanat zugestellt.

Radebeul, den 08. Juni 2005

Matthias Schneider